

PCT/JP01/06003

11.07.01

日 本 国 特 許  
JAPAN PATENT OFFICE

庁 REC'D	27 JUL 2001
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年12月26日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-394580

出 願 人  
Applicant(s):

昭和電工株式会社

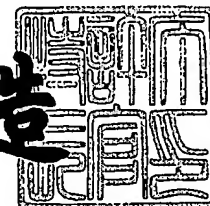
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2001年 5月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3040350

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H120263

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 16/32

【発明者】

【住所又は居所】 大分県大分市大字中の洲 2 昭和電工株式会社 大分生  
産・技術統括部内

【氏名】 甲斐 和史

【発明者】

【住所又は居所】 大分県大分市大字中の洲 2 昭和電工株式会社 大分生  
産・技術統括部内

【氏名】 太田 啓介

【発明者】

【住所又は居所】 大分県大分市大字中の洲 2 昭和電工株式会社 大分生  
産・技術統括部内

【氏名】 門脇 靖

【発明者】

【住所又は居所】 大分県大分市大字中の洲 2 昭和電工株式会社 大分生  
産・技術統括部内

【氏名】 内田 博

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代表者】 大橋 光夫

【代理人】

【識別番号】 100094237

【弁理士】

【氏名又は名称】 矢口 平

特 2 0 0 0 - 3 9 4 5 8 0

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-218179

【出願日】 平成12年 7月19日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010227

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0012033

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

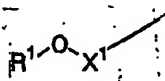
【発明の名称】 新規なフマル酸エステルおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) で表される基を少なくとも一つの末端基として有し、且つ一般式 (2) で表される基を繰り返し単位 (繰り返し単位数が 1 の場合を含む。) として有することを特徴とするフマル酸エステル。

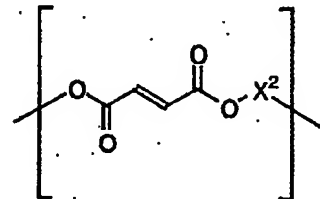
一般式 (1)

【化 1】



一般式 (2)

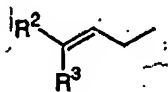
【化 2】



(一般式 (1) において、 $R^1$  はそれぞれ独立に一般式 (3) 又は一般式 (4) を表す。また、一般式 (1) 又は一般式 (2) において、 $X^1$ ,  $X^2$  はそれぞれ独立に 2 個～6 個の水酸基を有する炭素数 2～炭素数 30 の多価アルコールから誘導された有機残基を表す。ただし、 $X^1$ ,  $X^2$  はエステル結合によって、さらに一般式 (1) を末端基とし、一般式 (2) で表される基を含む分岐構造を有することが出来る。)

一般式 (3)

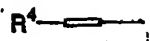
【化 3】



(一般式 (3) において、 $R^2$ ,  $R^3$  は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～炭素数 5 のアルキル基を表す。)

一般式 (4)

【化 4】

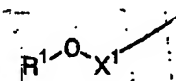


(一般式 (4) において、 $R^4$  は水素原子又は炭素数 1 ～炭素数 11 のアルキル基を表す。)

【請求項 2】一般式 (1) で表される基を少なくとも一つの末端基として有し、且つ一般式 (2) で表される基及び／又は一般式 (5) で表される基を繰り返し単位 (繰り返し単位数が 1 の場合を含む。) として有することを特徴とするフマル酸エステル。

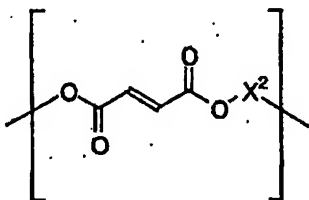
一般式 (1)

【化 5】



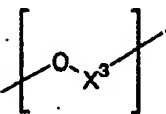
一般式 (2)

【化 6】



一般式 (5)

【化 7】

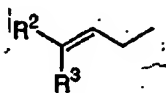


(一般式 (1) において、 $R^1$  はそれぞれ独立に一般式 (3) 又は一般式 (4) を表す。また、一般式 (1)、一般式 (2)、一般式 (5) において、 $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  はそれぞれ独立に 2 個～6 個の水酸基を有する炭素数 2 ～炭素数 30 の多価アルコールから誘導された有機残基を表す。ただし、 $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  はエステル結合及び／又はエーテル結合によって、さらに一般式 (1) を末端基とし、一

一般式 (2) で表される基及び／又は一般式 (5) で表される基を含む分岐構造を有することが出来る。)

一般式 (3)

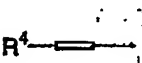
【化 8】



(一般式 (3) において、 $R^2$ 、 $R^3$  は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ～炭素数 5 のアルキル基を表す。)

一般式 (4)

【化 9】



(一般式 (4) において、 $R^4$  は水素原子又は炭素数 1 ～炭素数 11 のアルキル基を表す。)

【請求項 3】一般式 (2) で表される繰返し単位の繰返しの回数が 1 ～10 の範囲のいずれかであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のフマル酸エステル。

【請求項 4】一般式 (5) で表される繰返し単位の繰返しの回数が 1 ～5 の範囲のいずれかであることを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 に記載のフマル酸エステル。

【請求項 5】一般式 (1) の  $R^1$  のうち 80% 以上が一般式 (4) であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 4 のいずれかに記載のフマル酸エステル。

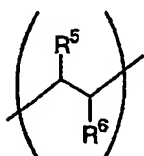
【請求項 6】一般式 (4) における  $R^4$  が、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基及び *i*s o-プロピル基からなる群のいずれか一種以上であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 5 のいずれかに記載のフマル酸エステル。

【請求項 7】一般式 (1)、一般式 (2)、一般式 (5) における  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  が、それぞれ独立にアルキレンジオール、脂環式ジオール及び芳香族ジオールからなる群の少なくとも一種から選ばれたアルコールから誘導された有機残基であることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 のいずれかに記載のフマル酸エステ

ル。

【請求項 8】 請求項 7 記載のアルキレンジオール由来の有機残基が一般式 (6) で表される請求項 1～請求項 7 のいずれかに記載のフマル酸エステル  
一般式 (6)

【化 10】



$R^5, R^6$  はそれぞれ独立に水素原子又は、一般式 (7) を表す。

一般式 (7)

【化 11】

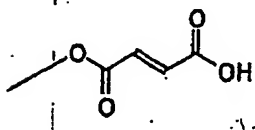


(一般式 (7) において、 $R^7$  は水素原子又は炭素数 1～炭素数 3 のアルキル基を表す)

【請求項 9】 末端基の少なくとも一つが、一般式 (8) で表される基であること  
を特徴とする請求項 1～請求項 8 のいずれかに記載のフマル酸エステル。

一般式 (8)

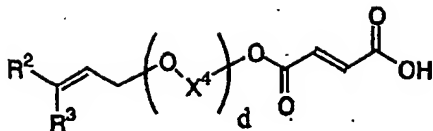
【化 12】



【請求項 10】 一般式 (9) で表されるフマル酸エステル。

一般式 (9)

【化 13】

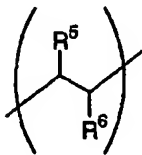


(一般式 (9) において、 $X^4$  は一般式 (9) 中、 $d$  個存在する  $X^4$  においてそれぞれ独立にアルキレン基または炭素数 5 ～ 炭素数 12 のシクロアルキレン基を表し、 $d$  は 1 ～ 5 の整数のうちいずれかを表す。また、 $R^2$ 、 $R^3$  は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ～ 炭素数 5 のアルキル基を表す。)

【請求項 11】 一般式 (9) における  $X^4$  が一般式 (6) で表されるアルキレン基である請求項 10 に記載のフマル酸エステル。

一般式 (6)

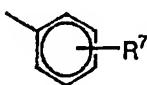
【化 14】



$R^5$ 、 $R^6$  は各々に水素原子又は、一般式 (7) を表す。

一般式 (7)

【化 15】



(一般式 (7) において、 $R^7$  は水素原子又は炭素数 1 ～ 炭素数 3 のアルキル基を表す)

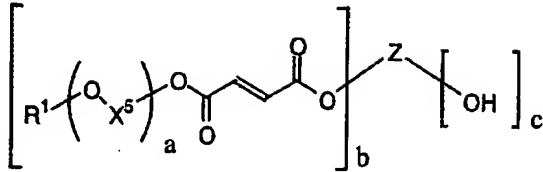
【請求項 12】 末端基の少なくとも一つが水酸基であることを特徴とする請求項 1 ～ 請求項 9 のいずれかに記載のフマル酸エステル。

【請求項 13】 一般式 (10) で表されるフマル酸エステル。



一般式 (10)

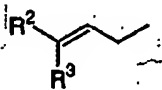
【化 16】



(一般式 (10) において、Z は三価～六価の多価アルコールの有機残基、 $R^1$  はそれぞれ独立に一般式 (3) 又は一般式 (4) であり、 $X^5$  は一般式 (10) 中に a 個存在する  $X^5$  においてそれぞれ独立にアルキレン基または炭素数 5～炭素数 12 のシクロアルキレン基を表し、a は 1～5 の整数、b は 1～6 の整数で、c は 0～5 の整数でかつ  $b + c$  が 3～6 である。)

一般式 (3)

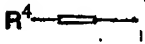
【化 17】



(一般式 (3) において、 $R^2$ 、 $R^3$  は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～炭素数 5 のアルキル基を表す。)

一般式 (4)

【化 18】

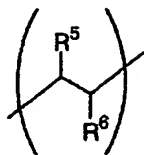


(一般式 (4) において、 $R^4$  は水素原子又は炭素数 1～炭素数 11 のアルキル基を表す。)

【請求項 14】一般式 (10) における  $X^5$  が一般式 (6) で表されるアルキレン基である請求項 13 に記載のフマル酸エステル。

一般式 (6)

【化 19】



$R^5, R^6$ は各々に水素原子又は、一般式(7)を表す。

一般式(7)

【化 20】

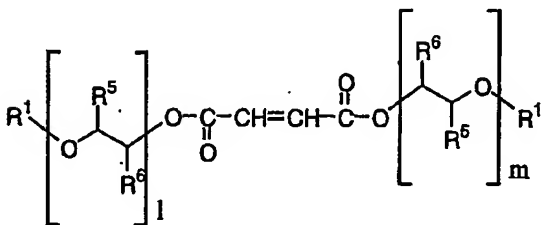


(一般式(7)において、 $R^7$ は水素原子又は炭素数1～炭素数3のアルキル基を表す)

【請求項15】一般式(11)で表されるフマル酸エステル。

一般式(11)

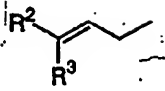
【化 21】



(一般式(11)において、 $R^1$ はそれぞれ独立に一般式(3)又は一般式(4)を表し、1、mはそれぞれ独立に1から5の整数を表す。)

一般式(3)

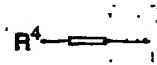
【化 2 2】



(一般式 (3) において、 $R^2$ ,  $R^3$  は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 炭素数 5 のアルキル基を表す。)

一般式 (4)

【化 2 3】



(一般式 (4) において、 $R^4$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 炭素数 11 のアルキル基を表す。)

( $R^5$ ,  $R^6$  は各々に水素原子又は、一般式 (7) を表す。)

一般式 (7)

【化 2 4】



(一般式 (7) において、 $R^7$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 炭素数 3 のアルキル基を表す)

【請求項 16】請求項 1 ~ 請求項 9 及び請求項 12 のいずれかに記載のフマル酸エステルにおいて、該フマル酸エステルの製造方法が、末端基に少なくとも一つの一般式 (8) を有し且つ一般式 (2) を繰り返し単位 (繰り返し単位数が 1 の場合を含む。) として有するフマル酸エステルと、2 個 ~ 6 個の水酸基を有する炭素数 2 ~ 炭素数 30 の多価アルコールとを触媒の存在下に反応させることを特徴とするフマル酸エステルの製造方法。

【請求項 17】請求項 10、11、及び請求項 13 ~ 15 のいずれかに記載のフマル酸エステルにおいて、該フマル酸エステルの製造方法が、末端基に少なくと

も一つの一般式（８）を有するフマル酸エステルと、２個～６個の水酸基を有する炭素数２～炭素数３０の多価アルコールとを触媒の存在下に反応させることを特徴とするフマル酸エステルの製造方法。

【請求項１８】請求項１～請求項９及び請求項１２のいずれかに記載のフマル酸エステルにおいて、該フマル酸エステルの製造方法が、末端基に少なくとも一つ以上の一般式（８）を有し且つ一般式（２）を繰り返し単位（繰り返し単位数が１の場合を含む。）として有するフマル酸エステルと、２個～６個の水酸基を有する炭素数２～炭素数３０の多価アルコールとを縮合剤と塩基の存在下に反応させることを特徴とするフマル酸エステルの製造方法。

【請求項１９】請求項１０、１１及び請求項１３～１５のいずれかに記載のフマル酸エステルにおいて、該フマル酸エステルの製造方法が、末端基に少なくとも一つの一般式（８）を有するフマル酸エステルと、２個～６個の水酸基を有する炭素数２～炭素数３０の多価アルコールとを縮合剤と塩基の存在下に反応させることを特徴とするフマル酸エステルの製造方法。

【請求項２０】縮合剤がスルホニルクロリドである請求項１８および請求項１９に記載のフマル酸エステルの製造方法。

【請求項２１】２個～６個の水酸基を有する炭素数２～炭素数３０の多価アルコールが、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン及びジペンタエリスリトール、並びにこれらとエチレンオキシド、プロピレンオキシドとの付加物からなる群から選ばれた少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項１６～請求項２０のいずれかに記載のフマル酸エステルの製造方法。

【請求項２２】末端基として一般式（３）を有するフマル酸エステルの末端基に対して、該末端基の異性化反応を触媒の存在下に行うことにより、末端基を一般式（４）に変換することを特徴とする、末端基に一般式（４）を有するフマル酸エステルの製造方法。

【請求項２３】末端基として一般式（３）を有するフマル酸エステルが、請求項１～請求項１５のいずれかに記載のフマル酸エステルであることを特徴とする、請求項２２に記載の末端基に一般式（４）を有するフマル酸エステルの製造方法

【請求項 2 4】異性化反応において、末端基として一般式 (3) を有するフマル酸エステルにおける一般式 (3) の 8 0 % 以上を一般式 (4) に変換することを特徴とする、請求項 2 2 または請求項 2 3 に記載の末端基に一般式 (4) を有するフマル酸エステルの製造方法。

【請求項 2 5】異性化反応に用いる触媒が、パラジウム、ロジウム及びルテニウムの少なくとも一種以上を含んだ触媒であることを特徴とする請求項 2 2 ～請求項 2 3 のいずれかに記載の末端基に一般式 (4) を有するフマル酸エステルの製造方法。

【請求項 2 6】請求項 1 ～請求項 1 5 のいずれかに記載のフマル酸エステルを含有することを特徴とする重合性組成物。

【請求項 2 7】請求項 1 ～請求項 1 5 のいずれかに記載のフマル酸エステル・・・1 質量%～9 9 質量%

及び

不飽和ポリエステル、(メタ) アクリレートを有するオリゴマー及びラジカル重合性単量体からなる群から選ばれたの少なくとも一種以上の化合物・・・1 質量%～9 9 質量%

を含有することを特徴とする請求項 2 4 に記載の重合性組成物。

【請求項 2 8】請求項 2 6 又は請求項 2 7 に記載の重合性組成物・・・1 0 0 質量部

及び

ラジカル重合開始剤・・・0. 0 1 質量部～1 5 質量部

を含有することを特徴とする重合性組成物。

【請求項 2 9】請求項 2 6 ～請求項 2 8 のいずれかに記載の重合性組成物を硬化してなる硬化物。

【請求項 3 0】一般式 (1) で表される基を少なくとも一つの末端基として有し、且つ一般式 (2) で表される基を有することを特徴とするフマル酸エステル。

【請求項 3 1】一般式 (1) で表される基を少なくとも一つの末端基として有し、且つ一般式 (2) で表される基及び／又は一般式 (5) で表される基を有する

ことを特徴とするフマル酸エステル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ラジカル重合性に優れ、光や熱で重合物を与えることができ、さらに、各種ポリマーの架橋剤として使用でき、特に、塗料、コーティング、接着剤、シーリング材など、空気下での硬化が要求される分野に利用可能な新規なフマル酸エステル、該エステルの製造方法、該エステルを含む重合性組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、二重結合を有する多官能化合物は、重合性組成物の原材料等として多くの用途で使用されている。

【0003】

これらの重合性組成物の硬化方法としては、光や熱によるラジカル重合が主流である。中でも、近年、特に経済性の観点から、紫外線（UV）による高速光重合が行われている。高速光重合用の重合性組成物として用いられるものには、一般にアクリル系化合物、不飽和カルボン酸エステル系化合物が挙げられる。しかしこれらの化合物には以下のような課題が残されている。

【0004】

アクリル系化合物の架橋モノマーは、UV硬化において比較的短時間に硬化ができるため、様々な塗料、コーティング等UV硬化材料へ応用されているが、比較的皮膚刺激性が高いことや、酸素による硬化阻害を受けやすいために薄膜を成形する際にベタツキを生じやすい等の欠点がある。

【0005】

一方、不飽和カルボン酸エステル系化合物は、フマル酸やマレイン酸のジアルキルエステル類などが知られているが、単独でのラジカル重合性に乏しく、他の樹脂への共重合でも、架橋度不足のため得られる硬化物の強度が不十分である場合がある。また、不飽和ポリエステルは単独では分子量が大きく、さらに単独重

合性が劣るため、一般的にスチレンモノマーを反応性希釈剤として使用している。しかし、スチレンモノマーは臭気等の作業性の点で代替品が求められている。

【0006】

これらの問題点を解決する手段として、最近、非アクリル型の化合物として、アルケニルエーテルの一種であるビニルエーテル類が注目されている。

【0007】

このような、ビニルエーテル類はカチオン重合系の硬化性材料として一般に使用されている。ビニルエーテル自体は、単独でのラジカル重合は殆ど進まないとされている。しかし、マレイン酸エステルとビニルエーテルの共重合が進行することなどが、RadTech North America, 167 (1992) で報告されている。

【0008】

この他の共重合系の例も幾つか知られており、米国特許5334455号公報および米国特許第5334456号公報には多官能ビニルエーテルと、エポキシと無水マレイン酸との反応物とを重合させたものや、多官能ビニルエーテルとマレイン酸エステルとを重合させたものが、又、日本国特許2705916号公報には不飽和ポリエステルとビニエーテルの組成物が記載されている。

【0009】

さらに、ビニルエーテルはアクリレートと、共重合性が低いながらも進行することが知られている。

【0010】

これらのビニルエーテルは、粘度が低く、希釈能力に優れており、硬化の際に基材との密着性も高い特長を持つ。しかし、前述のとおりビニルエーテルは単独でのラジカル重合性に乏しいために、不飽和ポリエステルなどを配合した系では、ビニルエーテル基の重合が不完全となり硬化物の物性が十分発現しないこと、また、重合させる他の重合性基とビニルエーテル基の割合を調整しなければならず、使用量が限定される等の問題があった。

【0011】

これらの問題点を解決する方法として、特公昭55-395533号公報にお

いて末端にビニルエーテル基を有し内部にマレート構造を有する化合物の製造方法が、英国特許 G B 1 1 8 8 1 1 2 号公報においては末端にアリルエーテル基を有し内部にマレート構造やフマレート構造を有する化合物が記載されている。

【 0 0 1 2 】

しかし、これらの重合性化合物は、末端に 2 つ、内部に 1 つの重合性基を有するだけであり、未だ十分な架橋点があるとは言えない。さらにこれらのビニルエーテルやアリルエーテルはアルキレンエーテルを有しており、硬化物の屈折率が低くなりやすいことや、電気特性、耐熱性などの問題が生じることがあり、用途によっては十分な物性が発現しない場合があった。

【 0 0 1 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来のラジカル重合性化合物における欠点である、硬化時に酸素阻害を受けることや、硬化物の表面硬度が低いことなどを解決することが可能であり、且つ十分な架橋点を有する新規なフマル酸エステル、該エステルの製造方法、該エステルを含む重合性組成物及びその硬化物を提供することを目的とする。

【 0 0 1 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行った。その結果、ラジカル重合性の樹脂または樹脂の架橋剤として、ビニルエーテル基、プロペニルエーテル基及びアリルエーテル基などのアルケニルオキシ基とフマレート基を同一分子内に持ち、さらに二重結合を多数有する多官能化を行った新規なフマル酸エステルを見だし、これにより上記課題を解決し本発明を完成させるに至った。

【 0 0 1 5 】

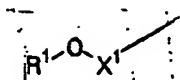
即ち、本発明 (I) は、一般式 (1) で表される基を末端基として有し、且つ一般式 (2) で表される基を繰り返し単位 (繰り返し単位数が 1 の場合を含む。) として有することを特徴とするフマル酸エステルである。

【 0 0 1 6 】

一般式 (1)



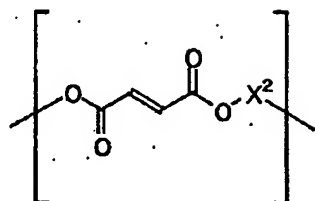
【化 25】



【0017】

一般式 (2)

【化 26】



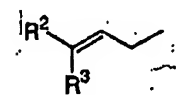
【0018】

(一般式 (1) において、 $R^1$  はそれぞれ独立に一般式 (3) 又は一般式 (4) を表す。また、一般式 (1) 又は一般式 (2) において、 $X^1$ ,  $X^2$  はそれぞれ独立に 2 個～6 個の水酸基を有する炭素数 2～炭素数 30 の多価アルコールから誘導された有機残基を表す。ただし、 $X^1$ ,  $X^2$  はエステル結合によって、さらに一般式 (1) を末端基とし、一般式 (2) で表される基を繰り返し単位とする分岐構造を有することが出来る。)

【0019】

一般式 (3)

【化 27】



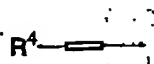
【0020】

(一般式 (3) において、 $R^2$ ,  $R^3$  は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～炭素数 5 のアルキル基を表す。)

【0021】

一般式 (4)

【化 2 8】



【0 0 2 2】

(一般式 (4) において、 $\text{R}^4$  は水素原子又は炭素数 1 ～炭素数 11 のアルキル基を表す。)

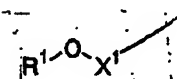
【0 0 2 3】

また、本発明 (I I) は、一般式 (1) で表される基を少なくとも一つの末端基として有し、且つ一般式 (2) で表される基及び／又は一般式 (5) で表される基を繰り返し単位 (繰り返し単位数が 1 の場合を含む。) として有することを特徴とするフマル酸エステルである。

【0 0 2 4】

一般式 (1)

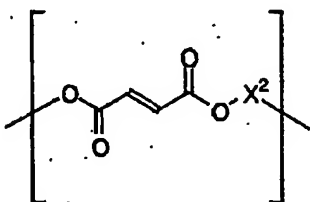
【化 2 9】



【0 0 2 5】

一般式 (2)

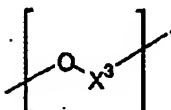
【化 3 0】



【0 0 2 6】

一般式 (5)

【化 3 1】



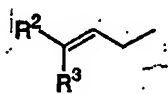
【0027】

(一般式(1)において、 $R^1$ はそれぞれ独立に一般式(3)又は一般式(4)を表す。また、一般式(1)一般式(2)、一般式(5)において、 $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$ はそれぞれ独立に2個～6個の水酸基を有する炭素数2～炭素数30の多価アルコールから誘導された有機残基を表す。ただし、 $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$ はエステル結合及び／又はエーテル結合によって、さらに一般式(1)を末端基とし、一般式(2)で表される基及び／又は一般式(5)で表される基を繰り返し単位とする分岐構造を有することが出来る。)

【0028】

一般式(3)

【化32】



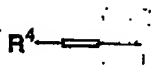
【0029】

(一般式(3)において、 $R^2$ ,  $R^3$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～炭素数5のアルキル基を表す。)

【0030】

一般式(4)

【化33】



【0031】

(一般式(4)において、 $R^4$ は水素原子又は炭素数1～炭素数11のアルキル基を表す。)

【0032】

また、本発明(III)は、本発明(I)又は本発明(II)のフマル酸エステルの製造方法である。

【0033】

さらに、本発明(IV)は、本発明(I)又は本発明(II)のフマル酸エス

テルを含有することを特徴とする重合性組成物である。

【0034】

また、本発明（V）は、本発明（IV）の重合性組成物を硬化してなる硬化物である。

【0035】

【発明の実施の形態】

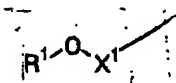
以下、本発明について説明する。

まず、本発明（I）について説明する。本発明（I）は、一般式（1）で表される基を少なくとも一つの末端基として有し、且つ一般式（2）で表される基を繰り返し単位（繰り返し単位数が1の場合を含む。）として有することを特徴とするフマル酸エステルである。

【0036】

一般式（1）

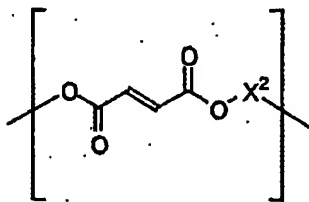
【化34】



【0037】

一般式（2）

【化35】



【0038】

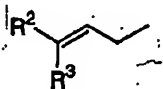
（一般式（1）において、 $R^1$ はそれぞれ独立に一般式（3）又は一般式（4）を表す。また、一般式（1）又は一般式（2）において、 $X^1$ 、 $X^2$ はそれぞれ独立に2個～6個の水酸基を有する炭素数2～炭素数30の多価アルコールから誘導された有機残基を表す。ただし、 $X^1$ 、 $X^2$ はエステル結合によって、さらに一般式（1）を末端基とし、一般式（2）で表される基を繰り返し単位とする分岐

構造を有することが出来る。)

【0039】

一般式 (3)

【化36】



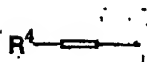
【0040】

(一般式 (3) において、 $R^2$ ,  $R^3$  は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 炭素数 5 のアルキル基を表す。)

【0041】

一般式 (4)

【化37】



【0042】

(一般式 (4) において、 $R^4$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 炭素数 11 のアルキル基を表す。)

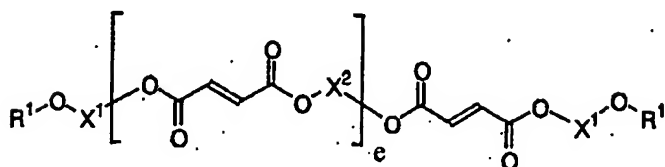
【0043】

本発明 (I) は少なくとも一つ以上の一般式 (1) で現される基を末端基として有し、かつ一般式 (2) のフマル酸エステル構造を一つ以上の繰り返し単位で含むものであり、その代表的な例の一つとしては、一般式 (12) で表される化合物が挙げられる。

【0044】

一般式 (12)

【化38】



【 0 0 4 5 】

(一般式 (12) 中、 $e$  は 1 ~ 9 の整数を表す)

【 0 0 4 6 】

本発明に関わる一般式 (1) の  $R^1$  は一般式 (3) もしくは一般式 (4) のいずれかを表す。

【 0 0 4 7 】

一般式 (3) の  $R^2$ ,  $R^3$  はそれぞれ独立に水素または炭素数 1 ~ 炭素数 5 のアルキル基を表す。一般式 (3) においてラジカル重合性の点で好ましくは  $R^2$ ,  $R^3$  の少なくとも一方が水素又はメチル基で他方が水素、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基及び  $i$  s o -プロピル基の少なくとも一種である。より好ましくは  $R^2$ ,  $R^3$  の少なくとも一方が水素で他方が水素又はメチル基であり、もっとも好ましくは  $R^2$ ,  $R^3$  のいずれもが水素である。炭素数 4 以上のアルキル基では重合性が低下する恐れがあり好ましくない。

【 0 0 4 8 】

また、一般式 (4) の  $R^4$  は水素または炭素数 1 ~ 炭素数 11 のアルキル基を表す。一般式 (4) においてラジカル重合性の点で好ましくは  $R^4$  が水素、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基及び  $i$  s o -プロピル基の少なくとも一種である。より好ましくは  $R^4$  が水素又はメチル基である。炭素数 4 以上のアルキル基では重合性が低下する恐れがあり好ましくない。

【 0 0 4 9 】

また、 $X^1$ ,  $X^2$  はそれぞれ独立に 2 個 ~ 6 個の水酸基を有する炭素数 2 ~ 炭素数 30 の多価アルコールから誘導された有機残基を表す。

【 0 0 5 0 】

具体的な上記多価アルコールとしては、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ノナンジオールなどのアルキレンジオール、また置換したアルキレングリコールとしては、1-フェニルエチレングリコール、1, 2-ジフェニルエチレングリコール、またこれらのポリアルキレンジオール、1, 1-シクロヘキサジオール

ル、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 1-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノールなどの脂環式ジオール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールFS、ベンゼンジメタノールなどの芳香族ジオール、およびこれらの多価アルコールのエチレンオキシド付加体、プロピレンオキシド付加体、シクロヘキセンオキシド付加体、スチレンオキシドの付加体などが挙げられる。

【0051】

また、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等の三価アルコール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパンなどの四価のアルコール、ジペンタエリスリトール、ソルビトールなどの六価のアルコールなど、またこれらの多価アルコールのエチレンオキシド付加体、プロピレンオキシド付加体、シクロヘキセンオキシド付加体、スチレンオキシド付加体などもどもゲル化しない程度に加えることができる。

【0052】

これらの中では、 $X^1$ は、エチレン基 ( $-(CH_2)_2-$ )、1, 3-プロピレン基 ( $-(CH_2)_3-$ )、1, 2-プロピレン基 ( $-(CH_2-CH(CH_3)-)$ ) などの炭素数2～炭素数4のアルキレン基、1, 1-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、

【0053】

式 ( $-CH_2-C_6H_{10}-CH_2-$ ) で表される1, 1-シクロヘキサンジメタノールから誘導された有機残基、1, 2-シクロヘキサンジメタノールから誘導された有機残基、1, 3-シクロヘキサンジメタノールから誘導された有機残基、又は1, 4-シクロヘキサンジメタノールから誘導された有機残基などの炭素数6～炭素数8のシクロアルキレンが重合後の硬化物の硬さの点で優れている。

【0054】

さらに、硬化物の屈折率を向上させるには、ビスフェノールAおよびビスフェ

ノールAのエチレンオキシド付加体、1-フェニル-エチレングリコール、1, 2-ジフェレングリコールなどのフェニル基またはフェニレン基を有したアルキレンジオールが好ましい。

【0055】

また、一般式(2)の繰り返し単位は1つ以上あれば構わないが、好ましくは1~10である(一般式(12)中のeは1~9の整数である。)。繰り返し単位の数が10以上では、著しく粘度が高くなり、製造時にゲル化する恐れがあり好ましくない。

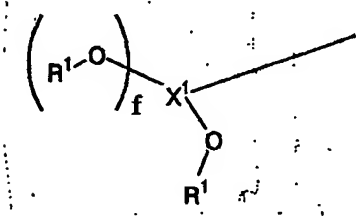
【0056】

$X^1$ が三価以上の多価アルコール有機残基の場合は、下記一般式(13)のような分岐構造をとることも可能である。

【0057】

一般式(13)

【化39】



【0058】

(一般式(13)中、fは0~4の整数を表す)

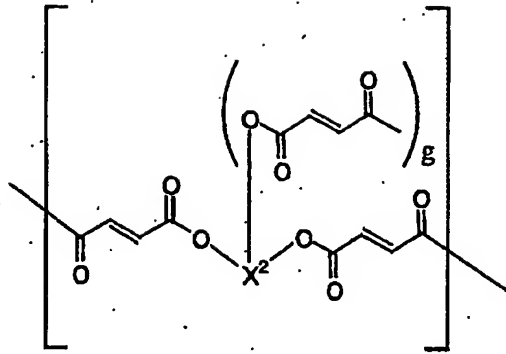
$X^2$ が三価以上の多価アルコール有機残基の場合は、下記一般式(14)のような分岐構造をとることも可能である。

【0059】

一般式(14)



【化40】



【0060】

(一般式(14)中、 $g$ は0～4の整数を表す)

【0061】

一般式(1)の末端の重合性基である $R^1$ は、単独でのラジカル重合性が乏しく、フマル酸エステル基との共重合で硬化が進むため、一般に $R^1$ 基/フマレート基のモル比が1に近いものが硬化物の物性に優れている。好ましくは $R^1$ 基/フマレート基のモル比が0.2～2.0の範囲であり、より好ましくは0.8～1.5の範囲である。

【0062】

$R^1$ はそれぞれ独立に一般式(3)又は一般式(4)を表す。従って、一般式(3)の構造と一般式(4)の構造は本発明におけるフマル酸エステル分子中に併存する事ができる。一般式(4)の構造を有する末端は一般式(3)の構造をのすべてまたは一部を異性化する事によっても製造できる。

一般式(3)における $R^2$ 、 $R^3$ は水素原子、またはメチル基であることが好ましく、双方が水素原子であることが更に好ましい。

また、一般式(4)における $R^4$ はメチル基(一般式(4)全体としてはプロペニル基)であることが好ましい。

【0063】

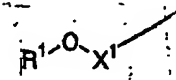
次いで、本発明(II)について説明する。本発明(II)は、一般式(1)で表される基をすくなくとも一つの末端基として有し、且つ一般式(2)で表される基及び/又は一般式(5)で表される基を繰り返し単位(繰り返し単位数が

1の場合を含む。)として有することを特徴とするフマル酸エステルである。

【0064】

一般式(1)

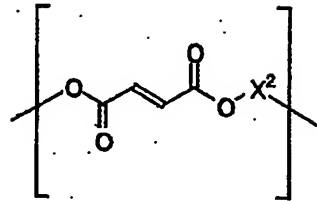
【化41】



【0065】

一般式(2)

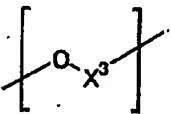
【化42】



【0066】

一般式(5)

【化43】



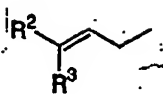
【0067】

(一般式(1)において、 $\text{R}^1$ はそれぞれ独立に一般式(3)又は一般式(4)を表す。また、一般式(1)、一般式(2)、一般式(5)において、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$ はそれぞれ独立に2個～6個の水酸基を有する炭素数2～炭素数30の多価アルコールから誘導された有機残基を表す。ただし、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$ はエステル結合及び／又はエーテル結合によって、さらに一般式(1)を末端基とし、一般式(2)で表される基及び／又は一般式(5)で表される基を繰り返し単位とする分岐構造を有することが出来る。)

【0068】

一般式(3)

【化 4 4】



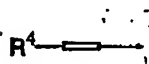
【0 0 6 9】

(一般式 (3) において、 $R^2$ ,  $R^3$  は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 炭素数 5 のアルキル基を表す。)

【0 0 7 0】

一般式 (4)

【化 4 5】



【0 0 7 1】

(一般式 (4) において、 $R^4$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 炭素数 11 のアルキル基を表す。)

【0 0 7 2】

本発明 (I I) のフマル酸エステルは、少なくとも一つ以上の一般式 (1) で表される基を末端基として有し、且つ繰り返し構造として一般式 (2) で表されるフマル酸エステル構造及び／又は一般式 (5) で表されるエーテル構造を含むものである。

【0 0 7 3】

本発明 (I I) における、一般式 (1) で表される末端基及び一般式 (2) で表される繰り返し構造に関しては、本発明 (I) と同様である。

【0 0 7 4】

また、一般式 (5) に含まれる  $X^3$  は、一般式 (1) の  $X^1$ , 一般式 (2) の  $X^2$  と同様に 2 個 ~ 6 個の水酸基を有する炭素数 2 ~ 炭素数 30 の多価アルコールから誘導された有機残基を表す。

【0 0 7 5】

$X^3$  として好ましい多価アルコールや、分岐構造を取りうる点においても一般式 (1) の  $X^1$ , 一般式 (2) の  $X^2$  と同様である。

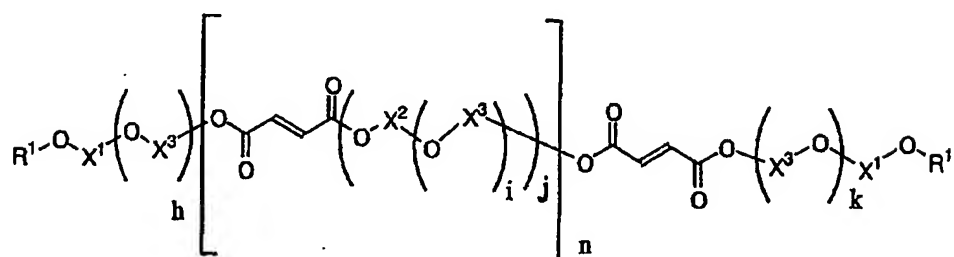
【0076】

本発明（II）のフマル酸エステルの代表的な例の一つとしては、下記一般式（15）で表される化合物が挙げられる。

【0077】

一般式（15）

【化46】



（一般式（15）中  $h, i, k$  は 0～5 整数、 $j$  は 1～5 の整数、 $n$  は 1～9 の整数を表す。ただし、 $h + i + k \geq 1$  である。）

【0078】

$h, i, j, k$  のいずれかが 5 を越えると、重合性の二重結合の濃度が低下して、硬化性や硬化物の硬度の低下を起す恐れがあり好ましくない。

【0079】

本発明（I）および本発明（II）のフマル酸エステルは、一般式（1）で表される基を末端基として一つ以上必ず有するが、部分的にフマル酸由来の一般式（8）のカルボキシル基や多価アルコール由来の水酸基を末端基として持つことも出来る。

【0080】

フマル酸由来の一般式（8）のカルボキシル基を末端基として有する具体的な例としては、一般式（9）で表される化合物が挙げられる。

【0081】

一般式（9）で表されるフマル酸エステルは、末端基としアルケニルエーテル基とフマル酸由来のカルボキシル基を有し、内部にフマレート骨格を有する重合性の化合物である。アルケニルエーテル基とフマレート基は、ラジカル共重合性が高い。また、末端のカルボキシル基は種々の水酸基とエステル結合を形成する

ことが可能であり、様々な物性を有する重合性のエステルを合成することができる。

【 0 0 8 2 】

一方、末端基として水酸基を有する具体的な化合物の例としては、一般式（10）で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

一般式（10）は一般式（3）、その中でも好ましくはアリルエーテル基及び一般式（4）、その中でも好ましくはプロペニルエーテル基のいずれか一種以上を末端基として有し、且つ多価アルコール由来の水酸基を末端基として有するフマル酸エステルである。一般式（10）におけるZは三価～六価の多価アルコールの有機残基を表す。

【 0 0 8 4 】

ここで言う多価アルコールには、例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリンなどの三価のアルコール、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジグリセリンなどの四価のアルコール、ソルビトール、ジペンタエリスリトールなどの六価のアルコール、またはこれらの三価～六価のアルコールの水酸基にエチオレンオキシドまたはプロピレンオキシドを付加させたもの、並びにこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【 0 0 8 5 】

これらの中では、全ての水酸基価が一級アルコールであるトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールおよびこれらのアルコールのエチレンオキシド付加物並びにこれらの2種以上の混合物がエステル形成反応の反応性が高いため好ましい。

【 0 0 8 6 】

次に、本発明（ⅠⅠⅠ）について説明する。本発明（ⅠⅠⅠ）は、本発明（Ⅰ）又は本発明（ⅠⅠ）のフマル酸エステルの製造方法である。

【 0 0 8 7 】

本発明（Ⅰ）又は本発明（ⅠⅠ）のフマル酸エステルの製造方法は、以下に示

すA)、B)の二つの工程に分けることができる。即ち、

A) フマル酸エステルの主骨格であるエステル形成およびエステルの繰り返し単位の形成する工程

B) 一般式(4)で示される末端の重合性基を一般式(3)で示される基の異性化により形成する工程

の、二つの工程である。

【0088】

この二つの工程は、本発明(I)又は本発明(II)のフマル酸エステルを製造する上で必須な工程ではなく、いずれか片方の工程だけでも本発明(I)又は本発明(II)のフマル酸エステルを製造することが可能である。

【0089】

まず、本発明(I)又は本発明(II)のフマル酸エステルの製造方法におけるA)の工程について説明する。

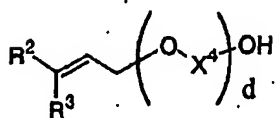
【0090】

本発明(I)の一般式(9)で表されるフマル酸エステルは、無水マレイン酸と一般式(16)で表されるアルコールとを付加反応させてマレイン酸モノエステルを得た後、マレートからフマレートへ異性化する方法で製造できる。このとき、フマレートへの異性化率が100%となるとは限らず、マレートとフマレートの混合物となる場合もある。重合性の面からはフマレートのほうがより好ましい。

【0091】

一般式(16)

【化47】



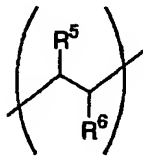
【0092】

(一般式(16)において、 $\text{X}^4$ は一般式(16)中、 $d$ 個存在する $\text{X}^4$ においてそれぞれ独立にアルキレン基または炭素数5～炭素数12のシクロアルキレン基

または一般式(6)で表されるアルキレン基を表し、 $d$ は1～5の整数のうちいずれかを表す。また、 $R^2$ 、 $R^3$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～炭素数5のアルキル基を表す。)

一般式(6)

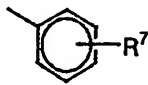
【化48】



$R^5$ 、 $R^6$ は各々に水素原子又は、一般式(7)を表す。

一般式(7)

【化49】



(一般式(7)において、 $R^7$ は水素原子又は炭素数1～炭素数3のアルキル基を表す)

【0093】

また、本発明(I)の一般式(10)の $R^1$ が一般式(3)で表されるフマル酸エステルは一般式(9)で表されるフマル酸エステルと多価アルコールとのエステル化反応により製造できる。

【0094】

一般式(11)の $R^1$ が一般式(3)で表されるフマル酸エステルは、一般式(9)で表されるフマル酸エステルと、一般式(16)で表されるアルコールとのエステル化反応、もしくは一般式(16)で表されるアルコールとフマル酸とのエステル化反応、またはフマル酸ジアルキルと一般式(16)で表されるアルコ

ールとのエステル交換反応により製造できる。

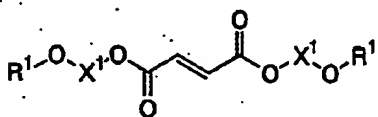
【0095】

さらに、本発明（I）の一般式（12）の $R^1$ が一般式（3）で表されるフマル酸エステルは、一般式（17）で表されるフマル酸エステルと多価アルコールのエステル交換反応により製造できる。

【0096】

一般式（17）

【化50】



【0097】

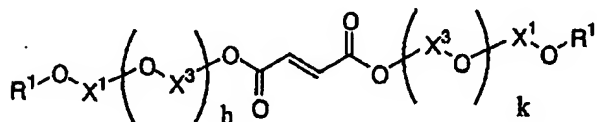
（一般式（17）において、 $R^1$ はそれぞれ独立に一般式（3）又は一般式（4）を表す。 $X^1$ は2個～6個の水酸基を有する炭素数2～炭素数30の多価アルコールから誘導された有機残基を表す。）

また、本発明（II）の一般式（15）で $R^1$ が一般式（3）で表されるフマル酸エステルは、一般式（18）で表されるフマル酸エステルと一般式（19）で表される多価アルコールのエステル交換反応により製造できる。

【0098】

一般式（18）

【化51】

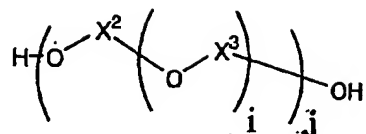


【0099】

一般式（19）



【化 5 2】

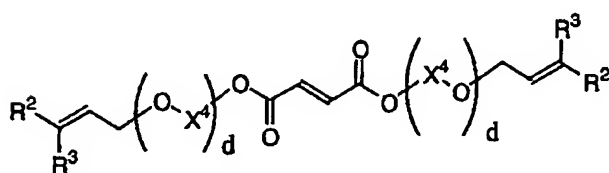


【0100】

また、一般式(20)で表されるフマル酸エステルは、一般式(9)で表されるフマル酸エステルと、一般式(16)で表されるアルコールとのエステル化反応、もしくは一般式(16)で表されるアルコールとフマル酸とのエステル化反応により製造できる。

一般式(20)

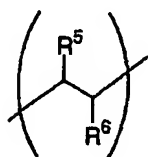
【化 5 3】



(一般式(20)において、 $\text{X}^4$ は一般式(20)中、 $d$ 個存在する $\text{X}^4$ においてそれぞれ独立にアルキレン基または炭素数5～炭素数12のシクロアルキレン基または一般式(6)で表されるアルキレン基を表し、 $d$ は1～5の整数のうちいずれかを表す。また、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～炭素数5のアルキル基を表す。)

一般式(6)

【化 5 4】



$R^5, R^6$ は各々に水素原子又は、一般式(7)を表す。

一般式(7)

【化 5 5】



(一般式(7)において、 $R^7$ は水素原子又は炭素数1～炭素数3のアルキル基を表す)

まず、一般式(9)で表されるフマル酸エステルの製造方法について詳細に述べる。一般式(9)で表されるフマル酸エステルの製造方法の具体例としては、無水マレイン酸と一般式(16)で表されるアルコールを付加反応してマレイン酸モノエステルを生成させ、その後、マレートからフマレートへ異性化する方法が挙げられる。

【0101】

無水マレイン酸と一般式(16)で表されるアルコールとの付加反応は無触媒下、もしくは触媒下で行うことができる。触媒としては、一般的なエステル化触媒であれば特に制限はないが、好ましくはトリエチルアミン、N, N-ジメチルアミノピリジンなどの塩基性触媒が挙げられる。

【0102】

反応温度は20℃～150℃、好ましくは40℃～120℃で行う。反応温度が20℃未満では、反応の進行が遅く必要以上に時間を要する恐れがある。また、反応温度が150℃を越えるとジエステルの生成量が多くなるなどし、収率が低下する恐れがあり好ましくない。

【0103】

また、無水マレイン酸と一般式(16)で表されるアルコールの仕込量の比率には特に制限はない。一般には無水マレイン酸1モルに対して、一般式(16)

で表されるアルコールが 0.2 モル当量～10 モル当量の範囲、好ましくは 0.5 モル当量～5 モル当量、より好ましくは 0.9 モル当量～2 モル当量の範囲である。

【0104】

一般式 (16) で表されるアルコールの仕込量の比率が 10 モル当量を越えると、余剰のアルコールが多くなり、0.2 モル当量未満では未反応の無水マレイン酸が多くなり、経済的に望ましくない。

【0105】

また、この付加反応の際に溶媒を加えることも可能である。このような溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、メトキシエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル類などが挙げられる。

【0106】

一般式 (16) で表されるアルコールの  $R^2$ ,  $R^3$  は、前述した一般式 (3) の  $R^2$ ,  $R^3$  と同様にそれぞれ独立に水素または炭素数 1～炭素数 5 のアルキル基である。

【0107】

特に、 $R^2$ ,  $R^3$  がいずれも水素である場合が重合性の点で望ましい。このような一般式 (16) で表されるアルコールの具体例としては、エチレングリコールモノアリルエーテル、プロピレングリコールモノアリルエーテル、1,3-ブチレングリコールモノアリルエーテル、1,4-ブチレングリコールモノアリルエーテル、シクロヘキサンジオールモノアリルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、ジプロピレングリコールモノアリルエーテル、2-アリルオキシ-2-フェニルエタノール、2-アリルオキシ-1-フェニルエタノール、2-アリルオキシ-1,2-ジフェニルエタノール等が挙げられる。

【0108】

得られたマレイン酸モノエステルは、公知の塩酸等の酸性触媒、モルホリン、ピペリジン、ジエチルアミン等の塩基性触媒下、チオ尿素、塩素、臭素、ヨウ素

、酸クロリドなどの触媒でフマル酸モノエステルに異性化することができる。

【0109】

当該異性化反応の反応温度には特に制限はない。一般には30℃～200℃の範囲、好ましくは50℃～150℃、より好ましくは70℃～120℃の範囲である。反応温度が200℃を越えると、重合や分解反応の危険性が高くなり好ましくない。

【0110】

また、この異性化反応においては、公知のヒンダートフェノール系の重合禁止剤や溶媒を用いても構わない。ここで、使用される溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、メトキシエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類が挙げられる。

【0111】

このようにして得られた一般式(9)で表されるフマル酸エステルは、蒸留や分液、再結晶等の処理により精製することができる。

【0112】

次に、一般式(10)の $R^1$ が一般式(3)で表されるフマル酸エステルの製造方法について説明する。

【0113】

一般式(10)の $R^1$ が一般式(3)で表されるフマル酸エステルは、一般式(9)で表されるフマル酸エステルと多価アルコールとのエステル化反応により製造できる。エステル化反応の具体例としては

【0114】

①一般式(9)で表されるフマル酸エステルと多価アルコールを酸触媒の存在下にエステル化する方法

②一般式(9)で表されるフマル酸エステルを酸ハライドに誘導化した後に多価アルコールと反応させエステル化する方法

③一般式(9)で表されるフマル酸エステルと多価アルコールを縮合剤を用い

て反応させエステル化する方法

の三つが挙げられる。

【0115】

まず①の方法について説明する。

①の方法で利用できるエステル化触媒としては、公知の触媒である硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、イオン交換樹脂、ホウ酸と硫酸との混触媒、ポリリン酸、また三フッ化ホウ素エーテラートなどのルイス酸などが挙げられる。

【0116】

反応は、常圧下または加圧下または減圧下で、例えば絶対圧力で15Pa～1MPaで行うことができる。反応温度20℃～200℃、好ましくは40℃～150℃で副生する水を留去しながら反応を進める。20℃未満では反応が遅く、200℃を超えると重合物等の副生成物が多くなる恐れがある。

【0117】

反応の際、溶媒を使用することもできる。溶媒としては特に制限はないが、具体的には例えば、ベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレンなどが挙げることができる。

【0118】

また、一般式(9)で表されるフマル酸と多価アルコールの仕込み比率には特に制限はない。好ましくは、一般式(9)で表されるフマル酸エステルのカルボキシル基(—COOH)に対して、多価アルコールの水酸基(—OH)が0.2モル当量～5モル当量の範囲、より好ましくは0.5モル当量～1.5モル当量の範囲である。仕込み比率が0.2モル当量未満では一般式(9)で表されるフマル酸エステルの残存量が多くなりすぎ、5モル当量を越えると未反応の水酸基が残存するため、好ましくない。

【0119】

また、この際、反応条件によっては、例えば一般式(10)で表されるフマル酸エステルのエステル部位から、 $R^1-(OX^5)_a-OH$ に相当するアルコールが一部脱離し、さらにこのアルコールが一般式(9)で表されるフマル酸エステ

ルのカルボキシル基とエステル化反応を起こして、フマル酸のジエステルモノマーを生成して、生成物中に含まれる場合もあるが、これらを除去することなく、重合性組成物として使用することができる。

## 【 0 1 2 0 】

エステル化反応終了後は、不純物や未反応物を除くために、精製を行うことも可能である。精製方法としては、例えば、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、ジエチルエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル等の有機溶媒にフマル酸エステルを溶解させ、水、アルカリ洗浄を行うことにより、未反応の一般式(9)で表されるフマル酸エステルや副生したカルボン酸類を塩として除去することができる。

## 【 0 1 2 1 】

また、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素等の有機溶媒で生成物をデカンテーションや再沈殿する方法、シリカゲル等を用いてカラム精製を行う方法、薄層クロマトグラフィー等による精製を行うことで純度を上げることもできる。

## 【 0 1 2 2 】

次いで、②の方法について述べる。

②の方法は一般式(9)で表されるフマル酸エステルを酸ハライドに誘導化した後に多価アルコールと反応させエステル化する方法である。

## 【 0 1 2 3 】

②における一般式(9)で表されるフマル酸エステルの酸ハライドへの誘導化方法としては特に制限はなく、塩化チオニル、塩化ホスホリル、五塩化リン、三塩化リン、ホスゲン等を用いた公知の方法で可能である。

## 【 0 1 2 4 】

特に塩化チオニルを用いた場合、触媒として塩化亜鉛、ピリジン、ヨウ素、トリエチルアミン等を併用しても良い。また塩化チオニルとジメチルホルムアミドの混合物や塩化チオニルとヘキサメチルホスフォリクトリアミドの混合物も酸ハライドを合成する良い試薬であることが知られている。

## 【 0 1 2 5 】

このようにして誘導化された一般式(9)で表されるフマル酸エステルの酸ハ

ライドと多価アルコールを公知の方法により反応させることにより、本発明の一般式（５）で表されるフマル酸エステルを製造することができる。

【 0 1 2 6 】

最後に③の方法について説明する。

③の方法は一般式（９）で表されるフマル酸エステルと多価アルコールを縮合剤を用いて反応させエステル化する方法である。

【 0 1 2 7 】

③の方法に用いる縮合剤の具体例としては、ジシクロヘキシルカルボジイミドやトリフルオロ酢酸無水物、スルホニルクロリド等を挙げることができるが、これらに限定されるわけではない。一般に公知の縮合剤であれば特に制限なく用いることができる。

【 0 1 2 8 】

特にスルホニルクロリドを用いる方法が取り扱い易さの点で好ましい。縮合剤としてスルホニルクロリドを用いる場合は、その一例として一般式（９）で表されるフマル酸エステルに、溶媒存在下塩基を加えて反応を行い、次にスルホニルクロリドを加えた後に、最後に多価アルコールを加えて反応を行う方法を挙げることができる。

【 0 1 2 9 】

ここで、用いるスルホニルクロリドとしては、p-トルエンスルホニルクロリド、メタンスルホニルクロリド、トリフルオロメタンスルホニルクロリド等が挙げられる。

【 0 1 3 0 】

一般式（９）で表されるフマル酸エステルとスルホニルクロリドの仕込み量には特に制限はないが、一般には当量以上のスルホニルクロリドを用いる。好ましくは一般式（９）で表されるフマル酸エステルに対してスルホニルクロリドが１モル当量～２モル当量の範囲である。

【 0 1 3 1 】

また、一般式（９）で表されるフマル酸エステルと多価アルコールの仕込み仕込み比率には特に制限はない。好ましくは一般式（９）で表されるフマル酸エス

テルのカルボキシル基 ( $\text{-COOH}$ ) に対して、多価アルコールの水酸基 ( $\text{-OH}$ ) が 0.2 モル当量～2 モル当量の範囲、より好ましくは 0.4 モル当量～1.2 モル当量の範囲である。

【0132】

この際に使用する溶媒としては、反応を阻害するものでなければ特に制限はない。具体的にはテトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン化物、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。

【0133】

塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属類が挙げられる。

【0134】

塩基の量としては、その種類にもよるが一般式 (9) で表されるフマル酸エステルに対して 1 モル当量～5 モル当量の範囲であることが好ましい。

【0135】

反応温度は、 $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $0^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$  である。 $100^{\circ}\text{C}$  を超えると副反応が多くなり、また  $-20^{\circ}\text{C}$  未満では反応が遅延することがあり好ましくない。

【0136】

得られた生成物は、不純物を取り除くために精製することができる。精製方法としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、ジエチルエーテル、ジクロロエタン、クロロホルム等の有機溶媒に、生成物を溶解させ、水、アルカリ、酸で洗浄を行う方法、また、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素等の有機溶媒で生成物をデカンテーションや再沈殿する方法を挙げることができる。さらに、シリカゲル等を用いてカラム精製を行う方法、薄層クロマトグラフィー等による精製を行うことで純度を上げることができる。



## 【 0 1 3 7 】

次いで、本発明（I）の一般式（11）の $R^1$ が一般式（3）で表されるフマル酸エステル製造方法について説明する。

一般式（11）の $R^1$ が一般式（3）で表されるフマル酸エステルは、一般式（9）で表されるフマル酸エステルと一般式（16）で表されるアルコールとのエステル化反応、またはフマル酸と一般式（16）で表されるアルコールとのエステル化反応により製造できる。エステル化反応の具体例としては前述した一般式（10）の $R^1$ が一般式（3）で表されるフマル酸エステルの製造方法と同じである。それ以外の方法としては、フマル酸ジアルキルと一般式（16）とのエステル交換反応があげられる。

即ち、一般式（11）の $R^1$ が一般式（3）で表されるフマル酸エステルは、フマル酸ジアルキルと一般式（16）で表されるアルコールとを、公知のエステル交換触媒存在下に副生するアルコールを除去しながら反応を行う方法により製造することができる。

フマル酸ジアルキルとしては、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジ $n$ -プロピル、フマル酸ジイソプロピル、フマル酸ジ $n$ -ブチル、フマル酸ジ $sec$ -ブチル、フマル酸 $t$ -ブチルなどがあげられる。副生したアルコールの除去のしやすさから、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジ $n$ -プロピル、フマル酸ジイソプロピルが好ましい。

## 【 0 1 3 8 】

ここで用いることができるエステル交換触媒には特に制限はない。具体的には例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属及びそれらの酸化物、 $Zn$ 、 $Sn$ 、 $Ti$ の酸化物や水酸化物、アルコラート、アセチルアセトナト錯体などが挙げられる。

## 【 0 1 3 9 】

また、反応温度は $80^{\circ}C \sim 200^{\circ}C$ で、反応圧力は、常圧下または加圧下または減圧下で、例えば絶対圧力で $15 Pa \sim 1 MPa$ で行うことができる。

【 0 1 4 0 】

また、一般式 ( 1 1 ) で表されるフマル酸エステルのフマル酸エステルの部分がマレイン酸エステルであるものを一旦合成して、異性化反応をすることで一般式 ( 1 1 ) で表されるフマル酸エステルを得ることもできる。

【 0 1 4 1 】

この異性化反応に用いるマレイン酸エステルは、上記一般式 ( 1 1 ) のフマル酸エステルの製法と同様に、マレイン酸または無水マレイン酸と一般式 ( 1 6 ) で表されるアルコールとのエステル化反応により製造できる。エステル化反応の具体例としては前述した一般式 ( 1 0 ) の  $R^1$  が一般式 ( 3 ) で表されるフマル酸エステルの製造方法と同じである。または、マレイン酸ジアルキルと一般式 ( 1 6 ) とのエステル交換反応があげられる。エステル交換反応の具体例としては前述した、一般式 ( 1 1 ) の  $R^1$  が一般式 ( 3 ) で表されるフマル酸エステルの製造法であるエステル交換反応同様に、マレイン酸ジアルキルと一般式 ( 1 6 ) で表されるアルコールとを、公知のエステル交換触媒存在下に副生するアルコールを除去しながら反応を行う方法により製造することができる。

【 0 1 4 2 】

マレートからフマレートへの異性化反応の触媒については、パラジウム、ロジウム、ルテニウム等の元素の錯体やこれらの元素を担体に担持した担持型触媒などを使用することが好ましい。特にフマル酸エステルの精製を行う場合は、触媒除去の点からこれら担持型触媒を用いることが好ましい。

【 0 1 4 3 】

このような担持型触媒に用いる担体としては特に制限はなく、一般に担体として用いられる多孔質物質であればよい。具体的にはシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、活性炭、チタニア、マグネシア、またはその他の無機化合物を挙げることができる。

【 0 1 4 4 】

担体に担持させる元素の量としては、触媒全量に対し 0. 0 5 質量% ~ 2 0 質量% が好ましく、2 質量% ~ 1 0 質量% がより好ましい。担持量が 0. 0 5 質量

%未満であると、反応時間の遅延につながり、20質量%を越えると異性化反応に関与しない元素が多くなるため好ましくない。

【0145】

このようにして得た担持型触媒の使用量としては、マレイン酸エステルに対し0.01質量%～50質量%が好ましく、1質量%～30質量%がより好ましい。使用量が0.01質量%未満であると反応時間の遅延につながり、50質量%を越えると異性化反応に関与しない触媒が多くなるため好ましくない。さらに異性化触媒としては、単独もしくは二種以上の触媒を用いることもできる。

【0146】

異性化反応の温度には特に制限はない。一般には30℃～200℃であり、好ましくは60℃～180℃、より好ましくは80℃～160℃の範囲である。反応温度が30℃未満では反応が遅く、200℃を越えると異性化中に重合を起こす可能性があり好ましくない。

【0147】

本発明における異性化反応は溶媒中で行うこともできる。使用する溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、メトキシエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、などのケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類などが挙げられる。これら溶媒を用いる場合、2種類以上の溶媒を混合しても構わない。

【0148】

本異性化反応は常圧下もしくは加圧下で、例えば1KPa～1MPaで行うことができる。

【0149】

また、エステル交換反応および異性化反応中に、重合を抑制するために重合禁止剤を加えることもできる。

【0150】

重合禁止剤としては、p-ベンゾキノン、ナフトキノン、2,5-ジフェニル

- p-ベンゾキノン等のキノン類、ハイドロキノン、p-tert-ブチルカテコール、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン等の多価フェノール類、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ジ-tert-ブチルバラクレゾール、 $\alpha$ -ナフトールなどのフェノール類が挙げられる。

【0151】

次いで、本発明(I)の一般式(12)の $R^1$ が一般式(3)で表されるフマル酸エステルの製造方法について説明する。

【0152】

本発明(I)の一般式(12)の $R^1$ が一般式(3)で表されるフマル酸エステルは、一般式(17)で表されるフマル酸エステルと多価アルコールのエステル交換反応により製造できる。即ち、一般式(12)の $R^1$ が一般式(3)で表されるフマル酸エステルは、一般式(17)で表されるフマル酸エステルと多価アルコールとを、公知のエステル交換触媒存在下に副生するアルコールを除去しながら反応を行う方法により製造することができる。

【0153】

エステル交換反応の具体例としては、前述した一般式(11)の $R^1$ が一般式(3)で表されるフマル酸エステルの製造方法であるエステル交換反応と同様である。

【0154】

この反応の場合、一般式(17)で表されるフマル酸エステルが、多価アルコールとの仕込み比によって生成物中に残存する場合もあるが特に除去することなく使用することができる。

【0155】

また、一般式(12)で表されるフマル酸エステルのフマル酸エステルの部分がマレイン酸エステルであるものを一旦合成して、異性化反応をすることで一般式(12)で表されるフマル酸エステルを得ることもできる。

【0156】

この異性化反応に用いるマレイン酸エステルは、上記一般式(11)のフマル酸エステルの製法と同様に、一般式(17)で表されるフマル酸エステルに対応

するマレイン酸ジエステルと多価アルコールのエステル交換反応により合成できる。

【0157】

マレートからフマレートへの異性化反応についても前述した一般式(11)のフマル酸エステルの製造方法と同様である。

【0158】

次に、本発明(II)の一般式(15)で $R^1$ が一般式(3)で表されるフマル酸エステルの製造方法について説明する。

【0159】

一般式(15)で $R^1$ が一般式(3)で表されるフマル酸エステルは、一般式(18)で表されるフマル酸エステルと一般式(19)で表される多価アルコールのエステル交換反応により製造できる。

【0160】

具体的には、一般式(18)で表されるフマル酸エステルは、まず $R^1-O-X^1-OH$ に相当するエチレングリコールアリルエーテルやプロピレングリコールアリルエーテル等と $X^3$ ユニットを有するエポキシ化合物、例えばエチレンオキシドやプロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド等との付加反応により相当するアルコールを合成し、次にフマル酸とのエステル化反応、またはフマル酸ジアルキルエステルとのエステル交換反応等により製造することができる。

【0161】

一般式(19)で表されるエーテル結合を有する多価アルコールは、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコールとエポキシ化合物、例えばエチレンオキシドやプロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシドスチレンオキシド等との付加反応により製造することができる。

【0162】

以上が、A)フマル酸エステルの主骨格であるエステル形成およびエステルの繰り返し単位の形成方法についての説明である。

【0163】

次に、B) 末端の重合性基を異性化により形成する工程について説明する。

【0164】

本発明(I)の一般式(10)の $R^1$ が一般式(4)で表されるフマル酸エステル、本発明(I)の一般式(11)の $R^1$ が一般式(4)で表されるフマル酸エステルは、前述した一般式(10)の $R^1$ が一般式(3)で表されるフマル酸エステル、一般式(11)の $R^1$ が一般式(4)で表されるフマル酸エステルの末端基を異性化する方法で製造することができる。

【0165】

また、本発明(II)の一般式(12)の $R^1$ が一般式(4)で表されるフマル酸エステル及び本発明(II)の一般式(15)の $R^1$ が一般式(4)で表されるフマル酸エステルについても、それぞれ相当する $R^1$ が一般式(3)であるフマル酸エステルを異性化する方法で製造することができる。

【0166】

以下、その異性化反応について説明する。

これらの一般式(3)から一般式(4)へ異性化反応は、公知のパラジウム、ロジウム、ルテニウム等の元素の錯体やこれらの元素を担体に担持した担持型触媒を用いることにより行うことができる。

【0167】

このような担持型触媒に用いる担体としては特に制限はなく、一般に担体として用いられる多孔質物質であればよい。具体的にはシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、活性炭、チタニア、マグネシア、またはその他の無機化合物を挙げることができる。

【0168】

担体に担持させる元素量としては触媒全量に対し0.05質量%~20質量%が好ましく、2質量%~10質量%がより好ましい。担持量が0.05質量%未満であると、反応時間の遅延につながり、20質量%を越えると異性化反応に関与しない元素が多くなるため好ましくない。

【0169】

このようにして得た担持型触媒の使用量としては、一般式(10)、一般式(

11)、一般式(12)及び一般式(15)の一般式(3)で表されるフマル酸エステルに対し、0.01質量%～50質量%が好ましく、1質量%～30質量%がより好ましい。触媒量が0.01質量%未満であると反応時間の遅延につながり、50質量%を越えると異性化反応に関与しない触媒が多くなるため好ましくない。さらに異性化触媒としては、単独もしくは二種以上の触媒を用いることもできる。

#### 【0170】

異性化反応の反応温度には特に制限はない。一般には30℃～200℃であり、好ましくは60℃～180℃、より好ましくは80℃～160℃の範囲である。反応温度が30℃未満では反応が遅く、200℃を越えると異性化中に重合を起こす可能性があり好ましくない。

#### 【0171】

本発明における異性化反応は溶媒中で行うことができる。使用する溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、メトキシエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、などのケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類などが挙げられる。これら溶媒を用いる場合、2種類以上の溶媒を混合しても構わない。

#### 【0172】

本異性化反応は常圧下または加圧下で、例えば、1KPa～1MPaで行うことができる。

#### 【0173】

また、異性化反応中に重合を抑制するために、重合禁止剤を加えることもできる。重合禁止剤としては、p-ベンゾキノン、ナフトキノン、2,5-ジフェニル-p-ベンゾキノン等のキノン類、ヒドロキノン、p-tert-ブチルカテコール、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン等の多価フェノール類、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ジ-tert-ブチルパラクレゾール、 $\alpha$ -ナフトールなどのフェノール類が挙げられる。

【0174】

次に、本発明（IV）について説明をする。

本発明（IV）は、本発明（I）又は本発明（II）のフマル酸エステルを含有することを特徴とする重合性組成物である。

【0175】

本発明（IV）の重合性組成物には、本発明（I）又は本発明（II）のフマル酸エステル以外に、必要に応じてラジカル重合性を有する化合物またはラジカル重合開始剤を含むことが可能である。

【0176】

該ラジカル重合性化合物としては、不飽和ポリエステル、（メタ）アクリレート基を有するオリゴマー、ラジカル重合性単量体が挙げられる。

【0177】

不飽和ポリエステルとは、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和多塩基酸または酸無水物と飽和多塩基酸、多価アルコールとを重縮合反応して得られるものである。

【0178】

$\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和多塩基酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などである。また、酸成分として併用される飽和多塩基酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、無水ピロメリット酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸、無水エンディック酸、1，2-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、1，4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸が挙げられる。多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1，2-プロパンジオールまたは1，3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1，3-ブタンジオールまたは1，4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1，3-プロパンジオール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサジオール、1，6-ノナンジオールまたは1，9-ノナンジオール等の脂肪族ジオール、1，4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA等の脂環式ジ



ール、ビスフェノールAのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加体等の芳香族ジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ジペンタエリスリトール等の三価以上のアルコールが挙げられる。

【0179】

その他の不飽和ポリエステルとして、前記の飽和多塩基酸および不飽和多塩基酸のジアルキルエステルと多価アルコールのエステル交換反応で得られるものがある。この場合、アルキル基としては、通常メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等である。

【0180】

また、本発明で用いられる（メタ）アクリレート系化合物とは、構造中に（メタ）アクリロイル基を二個以上有するものであり、具体的には、ウレタン（メタ）アクリレート、多価アルコールと多塩基酸またはその無水物および（メタ）アクリル酸の反応によって得られる。

【0181】

具体的にはポリエステル（メタ）アクリレート、水酸基含有化合物にエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを付加した多価アルコールと（メタ）アクリル酸を反応することで得られるポリエーテル（メタ）アクリレート、エポキシ化合物と（メタ）アクリル酸またはカルボキシル基を有する（メタ）アクリレートを反応することで得られるエポキシ（メタ）アクリレート、およびエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート、シロキサン基と（メタ）アクリロイル基を有するシリコン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0182】

さらに本発明のウレタン（メタ）アクリレートとは、公知のもので、多価アルコールとポリイソシアネートとヒドロキエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートとを反応することで得られる。多価アルコールは、例えば、前記不飽和ポリエステルが多価アルコールに記載したものと同様なもの、また、ポリイソシアネートとしては、トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

## 【0183】

本発明のポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレートの原料として使用される多塩基酸と多価アルコールは、例えば、前記不飽和ポリエステルで記したものと同様なものが挙げられる。

## 【0184】

本発明のエポキシ（メタ）アクリレートの原料に使用されるエポキシ化合物とは、ビスフェノールA型、ビスフェノールS型、ビスフェノールF型のビスフェノール類のグリシジルエーテル、ノボラック型グリシジルエーテルなどのエポキシ樹脂系の化合物等が知られている。

## 【0185】

本発明のラジカル重合性単量体とは、二重結合の重合性基を有するものであり、具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等の単官能（メタ）アクリル酸エステル、スチレン、 $\alpha$ -スチレン、メトキシスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、カブロン酸ビニル等の脂肪族カルボン酸のビニルエステル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルエステル等の脂環式ビニルエステル、安息香酸ビニルエステル、*tert*-ブチル安息香酸ビニルエステル等の芳香族ビニルエステル、ヒドロキシエチルビニルエステル、ヒドロキシプロピルビニルエステル、ヒドロキシブチルビニルエステル等のヒドロキシアルキルビニルエステル、フタル酸ジアリル、イソフタル

酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリル、フマル酸ジアリル、イタコン酸ジアリル、トリメリット酸ジトリアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、ジアリルカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル等のアリル化合物、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-2-メチルフェニルマレイミド、N-2-クロルフェニルマレイミド、N-2-メト

キシフェニルマレイミド、N, N-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミドなどのマレイミド類、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル等の不飽和二塩基酸およびその、また、一般式(16)又は一般式(17)で表されるのフマル酸エステルが挙げられる。

【0186】

本発明(IV)の重合性組成物は、特に一般式(17)又は一般式(18)で表されるフマル酸エステルと配合して使用すると硬化時に酸素阻害を受けにくく、表面硬化性が良好なものが得られる。さらに、これらのラジカル重合性単量体は、単独もしくは複数以上の使用が可能である。

【0187】

本発明(IV)の重合性組成物における本発明(I)又は本発明(II)のフマル酸エステルの使用量は、重合性組成物中、1質量%~99質量%、好ましくは5質量%~80質量%である。特に5質量%以上の使用では、硬化時に酸素阻害による影響が少なく、表面のベタツキがなくなる。

【0188】

本発明(IV)の重合性組成物に用いることができるラジカル重合開始剤とは、例えば熱、紫外線、電子線、放射線によってラジカルを生成するものであればいずれのラジカル重合開始剤の使用も可能である。

【0189】

熱によるラジカル重合に関して使用できるラジカル重合開始剤としては、2、

2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系化合物、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、ベンゾイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2, 2-ジ(t-ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類、t-ブチルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼレート、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等のアルキルパーオキシエステル類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーカーボネート類等が挙げられる。

## 【0190】

また、特に熱によるコーティング等の膜成形においては、ラジカル重合開始剤を使用せず、自己架橋をさせることも可能である。

## 【0191】

紫外線、電子線による重合に際して使用できるラジカル重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モンフォリノプロパノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン等のアセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチ

ルアミノ) ベンゾフェノン、4-トリメチルシリルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド等のベンゾフェノン誘導体、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン誘導体、メチルフェニルグリオキシレート、ベンゾインジメチルケタール、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドなどが挙げられる。

【0192】

これらの重合開始剤の使用量は、本発明(IV)の重合性組成物の重量に対して、0.01質量%~15質量%、好ましくは0.1質量%~10質量%の範囲である。

【0193】

また、本発明の重合性組成物を重合する場合、使用目的によって、種々のものを加えることができる。例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、滑剤、帯電防止剤、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの無機フィラー等を併用しても構わない。

【0194】

本発明(IV)の重合性組成物は、紫外線、電子線や熱を用いて、ロールコーター、スピンコーターなどのコーティング、注型成型法、光造形法等の硬化方法により硬化させることができる。

【0195】

また、本発明の重合性組成物は硬化の方法により、粘度を低下させる必要があれば、溶剤を使用しても構わない。使用される溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、エチルアルコール、(イソ)プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類などが挙げられる。

【0196】

最後に本発明(V)について説明する。本発明(V)は、本発明(IV)の重

合性組成物を硬化してなる硬化物である。

【0197】

本発明（V）の硬化物は、例えば、木工コーティング、フィルムコーティング、金属コーティング、プラスチックコーティング、無機コーティング、ハードコーティング、光ファイバーコーティング、ゲルコート剤などのコーティング材料、塗装や印刷インキなどのペイント材料、光造形材料、光ディスク、眼鏡レンズ、プリズムなどの光学材料、接着剤、フォトレジスト、封止剤、成型材料など幅広く硬化性樹脂の分野に利用することができる。特に、酸素阻害を受けやすい薄膜のコーティング材料などに有用である。コーティングする基材としては特に制限はない。具体的には例えば金属、ガラス、プラスチック等を挙げることができる。

【0198】

また、本発明の重合性組成物を硬化させた樹脂は、架橋密度が高く、表面硬度の高い硬化物を得ることができる。特に一般式（5）で表される三価～六価の多価アルコールを骨格にもつフマル酸エステルの硬化樹脂は表面硬度が高く、鉛筆硬度（J I S K - 5 4 0 0）で4 H～8 Hとなり、耐摩耗性や耐傷つき性が要求される分野に最適である。

【0199】

【実施例】

以下実施例により、更に詳しく説明するが、本発明の主旨を逸脱しない限り、本発明は、実施例に限定されるものではない。

【0200】

尚、各種データの測定には以下の機器を用いた。

（使用機器）

<sup>1</sup>H-NMR

使用機種：J E O L E X - 4 0 0 （4 0 0 M H z）

重水素化クロロホルムに溶解し、内部標準物質にテトラメチルシランを使用し  
て測定、化学シフトを計算した。

FT-IR

使用機種：パーキンエルマー社製 Spectrum GX

KBr板を用いて、液膜法で測定した。

【0201】

GPC

使用機種：ポンプ ShodexDS-4 UV検出器 Waters484

RI検出器 ShodexRI SE-61

使用カラム：Shodex K-G+K-801（実施例1はK-802を追加した）

測定条件：溶離剤クロロホルム 流量1ml/min. カラム温度40℃

検出 UV254nm

GC（モノマー分析）

使用機種：GC-14B（島津製作所製）

使用カラム：DB-23 0.25μ×30m（J&W社製）

キャリアーガス：窒素 1ml/min.

スプリット比：1：50

セプタムバージ：10ml/min.

検出器：FID

インジェクション温度：230℃

検出器温度：230℃

温度プログラム 40℃(10min.)→(10℃/min.)→200℃

UV照射装置

使用機種：トスキューア-401（東芝（株）製）

光源：水銀ランプ

照射強度：照射距離100mm-70mW/cm<sup>2</sup>

融点測定

使用機種：MP-500D (Yanaco社製)

### 屈折率

使用機種：アッペ屈折計 1T (アタゴ社製)

上記機種を用いて屈折率 ( $n_D$ ) を測定した。接触液としては、 $\alpha$ -プロモナフタレンを使用した。測定温度：25℃

【0202】

### (実施例1)

蒸留装置のついた1リットルフラスコに、ビス(2-アリルオキシエチル)マレート312g、ビスフェノールAのエチレンオキシド2モル付加体135g、ジブチル錫オキシド0.4g、重合禁止剤であるテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(チバスペシャリティーケミカルズ社製、商品名IRGANOX1010)0.12gを仕込んで、反応系内を徐々に減圧しながら160℃に加熱を行い副生するエチレングリコールモノアリルエーテルを留去した。最終的には約400Paまで減圧して、ほぼ理論量のエチレングリコールモノアリルエーテルを留去した。

【0203】

反応液を室温まで冷却後、385gの生成物を取り出した。得られた生成物の $^1\text{H-NMR}$ およびIRを測定して、ビス(2-アリルオキシエチル)マレートとビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加体の縮合物であることを確認した。

【0204】

また、GC分析より、生成物はビス(2-アリルオキシエチル)マレートを30.3%含んでいた。

【0205】

$^1\text{H-NMR}$

$\delta$  (ppm) 7.13~7.11(m, Ph), 6.81~6.78(m, Ph), 6.29(s,  $-\text{OCOCH}=\text{CHCOO}-$ ), 5.95~5.84(m,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 5.31~5.25(m,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 5.21~5.17(m,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 4.52~3.64



(n,  $-O-CH_2-\underline{CH_2}-COO-$ ,  $CH_2=CH-\underline{CH_2}-$ ,  $-O-\underline{CH_2}-CH_2-COO-$ ,  
 $Ph-O-\underline{CH_2}-CH_2-OCO-C=C-$ ), 1.63(s,  $Ph-C(\underline{Me})_2-Ph$ ), 1.62  
 $(Ph-C(\underline{Me})_2-Ph)$ .

I R

$\nu(CO)=1733cm^{-1}$ ,  $\nu(allyl\ C=C, maleate\ C=C)=1647cm^{-1}$

【0206】

得られた混合物を62.4g、トルエン60ml、1-プロパノール60ml  
 担持量が5質量%であるRu-Cを6.2g仕込み、窒素置換後、150℃に昇  
 温した。次いで同温で10時間加熱攪拌した。冷却後、反応液より触媒を濾別し  
 、濾液より溶媒を減圧留去したところ、黄色の粘度の高い液体として59.2g  
 を得た。NMRにより、分析を行ったところ、マレイン酸残基の二重結合( $\delta=6.29ppm$ )から  
 フマル酸残基の二重結合( $\delta=6.93\sim6.86ppm$ )への異性化率は100%であった。

【0207】

また、得られた生成物のGPCによる分析結果のチャートの面積百分率を、生  
 成物の縮合度n(繰り返し単位の数)として表1に示す。

【0208】

【表1】

縮合度 n	0	1	2	3	$\geq 4$
組成(面積率%)	30.3	29.0	23.1	13.0	4.6

【0209】

(実施例2)

3Lガラスフラスコに無水マレイン酸500g、エチエングリコールモノアリ  
 ルエーテル573g、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.05gを仕込み、窒  
 素雰囲気下50℃で24時間加熱攪拌した。得られた反応物に1,4-ジオキサ  
 ン1kg、濃塩酸10g、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.1gを加え、1  
 00℃で1時間加熱攪拌した。その後1,4-ジオキサンを減圧留去し、その反  
 応物にトルエン1kg、水1kgを加え分液した。有機層よりトルエンを減圧留

去したところ、淡黄色液体として 1 0 2 0 g 得た。NMR、FT-IR により分析を行ったところ、フマル酸モノ（2-アリルオキシエチル）であることを確認した。

## 【 0 2 1 0 】

 $^1\text{H}$ -NMR

$\delta$  (ppm) 10.44 (br.s, 1H,  $-\text{COOH}$ ), 7.30~6.83 (m, 2H,  $-\text{OCOCH}=\text{CHCOO}-$ ), 5.92~5.88 (m, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 5.32~5.21 (m, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 4.37 (br.s, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$ ), 4.07 (br.s, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 3.73 (br.s, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$ ).

## IR

$\nu$  (OH) = 3300~2500  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (CO) = 1727  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (allyl C=C) = 1647  $\text{cm}^{-1}$

## 【 0 2 1 1 】

## (実施例 3)

攪拌装置、温度計、コンデンサー、水分定量受器を取り付けた 5 0 0 mL ガラスフラスコに、実施例 2 で得られたフマル酸モノ（2-アリルオキシエチル）1 5 4 g、ペンタエリスリトール 2 1. 8 g、ベンゼン 2 0 0 mL、p-トルエンスルホン酸 0. 2 5 g を仕込んだ。オイルバス中で加温攪拌を行い、反応温度を 8 0  $^{\circ}\text{C}$  に上げ、反応進行に伴い副生する水を留去しながら反応を続けた。留去した水の量が理論量に達したところで、反応を終え冷却した。この反応液を分液漏斗に移し、ベンゼンを 3 0 0 mL 加えて、1 0 % の炭酸ナトリウム水溶液、水による分液を行った。その後、減圧濃縮して生成物を 1 2 0 g 得た。

## 【 0 2 1 2 】

この生成物の  $^1\text{H}$ -NMR、FT-IR、GC 及び GPC を測定し、ペンタエリスリトールとフマル酸モノ（2-アリルオキシエチル）との縮合物と、ビス（2-アリルオキシエチル）フマレートモノマー 4 3 % (GC 測定) を含む組成物であることを確認した。

## IR

$\nu$  (CO) = 1727  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (allyl C=C) = 1647  $\text{cm}^{-1}$

## 【 0 2 1 3 】

(実施例 4)

攪拌装置、温度計、コンデンサー、水分定量受器を取り付けた 500 mL ガラスフラスコに、実施例 3 で得られたフマル酸モノ（2-アリルオキシエチル）152 g、トリメチロールプロパン 21.5 g、ベンゼン 200 mL、p-トルエンスルホン酸 0.25 g を仕込んだ。オイルバス中で加温攪拌を行い、反応温度を 80℃ に上げ、反応進行に伴い副生する水を留去しながら反応を続けた。留去した水の量が理論量に達したところで、反応を終え冷却した。この反応液を分液漏斗に移し、ベンゼンを 300 mL 加えて、10% の炭酸ナトリウム水溶液、水による分液を行った。その後、減圧濃縮して生成物を 118 g 得た。

## 【0214】

この生成物の  $^1\text{H-NMR}$ 、 $\text{FT-IR}$ 、 $\text{GC}$  及び  $\text{GPC}$  を測定し、トリメチロールプロパンとフマル酸モノ 2-アリルオキシエチルとの縮合物と、ビス（2-アリルオキシエチル）フマレートモノマー 30%（ $\text{GC}$  測定）を含む組成物であることを確認した。

$\text{IR}$

$$\nu(\text{CO})=1727\text{cm}^{-1}, \nu(\text{allyl C}=\text{C})=1647\text{cm}^{-1}$$

## 【0215】

(実施例 5)

3 L ガラスフラスコに、実施例 3 で得られたフマル酸モノ（2-アリルオキシエチル）500.7 g、THF 1.8 kg を仕込み、反応系内を窒素置換した後炭酸カリウム 345.5 g を加えた。発熱が終わった後 1 時間攪拌し、反応液を氷水で冷却した。一方、p-トルエンスルホニルクロリド 524.3 g を THF 200 g に溶かした THF 溶液を調整する。反応液の温度が 10℃ 以下になったところで、調整した p-トルエンスルホニルクロリド/THF 溶液を加え、30 分攪拌した。その後ペンタエリスリトール 70.9 g、炭酸カリウム 691.1 g を加え攪拌した。発熱が終わったところで氷水ははずし、反応液を室温に戻しさらに 2 時間攪拌した。

## 【0216】

次に反応液を濃縮しその濃縮液を分液漏斗に移し、酢酸エチル 2 kg を加え、

10%の炭酸ナトリウム水溶液、水による分液洗浄を行った。その後、減圧濃縮して生成物を240g得た。この生成物の $^1\text{H-NMR}$ 、 $\text{FT-IR}$ 及び $\text{GPC}$ を測定し、一般式(21)で表されるペンタエリスリトールとフマル酸モノ(2-アリルオキシエチル)との縮合物であることを確認した。

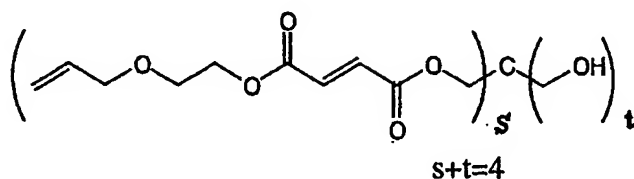
IR

$$\nu(\text{CO})=1727\text{cm}^{-1}, \nu(\text{allyl C=C})=1647\text{cm}^{-1}$$

【0217】

一般式(21)

【化56】



【0218】

また、得られた生成物の $\text{GPC}$ による分析結果のチャートの面積百分率を、式(21)の $s$ の値として表2に示す。

【0219】

【表2】

$s$ の値	4	3	$2 \geq$
組成比(GPC面積率, %)	88.3	2.2	9.5

【0220】

上記混合物をシリカ担持の薄層クロマトグラフィー(MERCK社製 Pre Coated PLC Plates SILICA GEL 60 F-254)を用い、酢酸エチル/ヘキサン=1/2を展開溶媒として用いることにより、 $s$ の値が4及び3の化合物を単離し、 $\text{NMR}$ をそれぞれ測定することにより上記混合物であることを再確認した。

【0221】

s = 4

$^1\text{H}$ -NMR

$\delta$  (ppm) 6.92 (d, 4H,  $J = 15.6\text{Hz}$ ,  $-\text{OCOCH}=\text{CHCOO}-$ ), 6.85 (d, 4H,  $J = 15.6\text{Hz}$ ,  $-\text{OCOCH}=\text{CHCOO}-$ ), 5.96~5.86 (m, 4H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 5.30 (dd, 4H,  $J = 17.3\text{Hz}$ ,  $J = 1.47\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 5.22 (dd, 4H,  $J = 10.5\text{Hz}$ ,  $J = 1.47\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 4.38 (t, 8H,  $J = 4.6\text{Hz}$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$ ), 4.34 (s, 8H,  $\text{C}-\text{CH}_2-$ ), 4.04 (d, 8H,  $J = 5.4\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 3.70 (t, 8H,  $J = 4.6\text{Hz}$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$ ).

I R

$\nu(\text{CO})=1727\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{allyl C}=\text{C})=1647\text{cm}^{-1}$

[ 0 2 2 2 ]

s = 3

$^1\text{H}$ -NMR

$\delta$  (ppm) 6.92 (d, 3H,  $J = 13.9\text{Hz}$ ,  $-\text{OCOCH}=\text{CHCOO}-$ ), 6.87 (d, 3H,  $J = 13.9\text{Hz}$ ,  $-\text{OCOCH}=\text{CHCOO}-$ ), 5.96~5.86 (m, 3H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 5.30 (d, 3H,  $J = 17.1\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 5.22 (d, 3H,  $J = 10.3\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 4.38 (t, 6H,  $J = 4.6\text{Hz}$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$ ), 4.31 (s, 6H,  $\text{C}-\text{CH}_2-$ ), 4.04 (d, 6H,  $J = 5.9\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 3.70 (t, 6H,  $J = 4.6\text{Hz}$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$ ), 3.63 (s, 2H,  $\text{C}-\text{CH}_2-$ ).

I R

$\nu(\text{CO})=1727\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{allyl C}=\text{C})=1647\text{cm}^{-1}$

[ 0 2 2 3 ]

#### (実施例 6)

3 L ガラスフラスコに、実施例 3 で得られたフマル酸モノ (2-アリルオキシエチル) 500.2 g、THF 1.8 kg を仕込み、反応系内を窒素置換した後炭酸カリウム 345.1 g を加えた。発熱が終わった後 1 時間攪拌し、反応液を氷水で冷却した。一方、p-トルエンスルホニルクロリド 524.3 g を THF

200 g に溶かした THF 溶液を調整する。反応液の温度が 10℃ 以下になったところで、調整した p-トルエンスルホニルクロリド/THF 溶液を加え、30 分攪拌した。その後トリメチロールプロパン 93.2 g、炭酸カリウム 691.0 g を加え攪拌した。発熱が終わったところで氷水をはずし、反応液を室温に戻しさらに 2 時間攪拌した。

## 【0224】

次に反応液を濃縮しその濃縮液を分液漏斗に移し、酢酸エチル 2 kg を加え、10% の炭酸ナトリウム水溶液、水による分液洗浄を行った。その後、減圧濃縮して生成物を 267 g 得た。この生成物の  $^1\text{H-NMR}$ 、FT-IR 及び GPC を測定し、一般式 (22) で表されるトリメチロールプロパンとフマル酸モノ (2-アリルオキシエチル) との縮合物であることを確認した。

## 【0225】

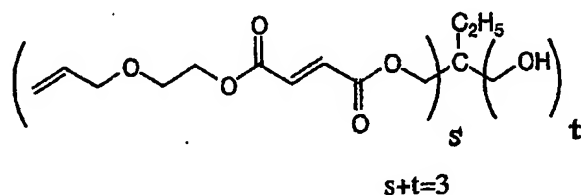
IR

$$\nu(\text{CO}) = 1727\text{cm}^{-1}, \nu(\text{allyl C}=\text{C}) = 1647\text{cm}^{-1}$$

## 【0226】

一般式 (22)

【化 57】



## 【0227】

また、得られた生成物の GPC による分析結果のチャートの面積百分率を、一般式 (22) の  $s$  の値として表 3 に示す。

## 【0228】

【表 3】

$s$ の値	3	$2 \geq$
組成比 (GPC 面積率, %)	91.8	8.2

【0229】

(実施例 7)

攪拌子、マグネチックスターラー、ジムロート冷却管、窒素導入管を備えた 1 L 丸底フラスコに、シクロヘキサンジオールモノアリルエーテル 118.19 g、無水マレイン酸 148.71 g、ヒドロキノンモノメチルエーテル 268 mg、トルエン 363 g を加え、窒素雰囲気下 110℃ で 24 時間加熱攪拌した。得られた反応物に濃塩酸 12.6 g、ヒドロキノンモノメチルエーテル 267 mg を加え、窒素雰囲気下 5 時間加熱還流した。冷却後、析出した白色沈殿を 0.1 μm メンブランフィルターで濾別し、濾液を水で分液 (500 mL × 3 回) した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥しエバポレーターにて減圧下濃縮したところ、淡黄色粘稠液体として 162.49 g 得た。この生成物の <sup>1</sup>H-NMR、FT-IR を分析したところ、フマル酸モノ (2-アリルオキシシクロヘキシル) であることを確認した。

IR

$$\nu(\text{COOH}) = 3300\text{cm}^{-1} \sim 2500\text{cm}^{-1}, \quad \nu(\text{C=O}) = 1723\text{cm}^{-1},$$

$$\nu(\text{allyl C=C}) = 1646\text{cm}^{-1}$$

【0230】

(実施例 8)

攪拌装置、温度計、コンデンサー、水分定量受器を取り付けた 1 L ガラスフラスコに、実施例 7 で得られたフマル酸モノ (2-アリルオキシシクロヘキシル) 161.53 g、シクロヘキサンジオールモノアリルエーテル 103.37 g、トルエン 262.37 g、p-トルエンスルホン酸 8.6 g、重合禁止剤であるテトラキス [メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] メタン (チバスペシャリティーケミカルズ社製、商品名 I R G A N O X 1010) 520 mg を仕込んだ。オイルバス中で加熱還流を行い、反応進行に伴い副生する水を留去しながら反応を続けた。留去した水の量が理論量に達したところで、反応を終え冷却した。この反応液を分液漏斗に移し、トルエンを 300 g 加えて、1 N 水酸化ナトリウム水溶液、水による分液を行った

。その後、硫酸ナトリウムで乾燥し減圧濃縮して生成物230.28g得た。  
得られた粗生成物のカラム精製を行った。

シリカゲル（和光純薬工業（株）社製 WAKO-GEL C-200）130gをヘキサンにてスラリーにし、直径5cmのカラムクロマト管に詰めた。先に得られた粗生成物20.2gをカラムクロマト管上部に乗せ、酢酸エチル／ヘキサン=1／10で粗生成物を溶出させ、TLC（MERCK社製 Pre-coated TLC Plates SILICA GEL 60 F-254）でR<sub>f</sub>値が0.52を示すフラクションを集め、それをエバポレーターにて減圧濃縮したところ、淡黄色油状物として15.1g得た。この生成物の<sup>1</sup>H-NMR、FT-IR及びGPCを測定し、ビス（2-アリルオキシシクロヘキシル）フマレートであることを確認した。

IR

$\nu(\text{CO})=1721\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{allyl C=C})=1647\text{cm}^{-1}$

[0231]

#### （実施例9）

攪拌装置、温度計、コンデンサー、水分定量受器を取り付けた500mLガラスフラスコに、実施例7で得られたフマル酸モノ（2-アリルオキシシクロヘキシル）53.9g、ペンタエリスリトール6.0g、トルエン50mL、p-tertブチルフェノール811.8mg、ヒドロキノンモノメチルエーテル54.6mgを仕込んだ。オイルバス中で加熱還流を行い、反応進行に伴い副生する水を留去しながら反応を続けた。留去した水の量が理論量に達したところで、反応を終え冷却した。この反応液を分液漏斗に移し、酢酸エチルを300mL加えて、10%の炭酸ナトリウム水溶液、水による分液を行った。その後、硫酸ナトリウムで乾燥し減圧濃縮して生成物を38.9g得た。

[0232]

この生成物の<sup>1</sup>H-NMR、FT-IR、GC及びGPCを測定し、ペンタエリスリトールとフマル酸モノ（2-アリルオキシシクロヘキシル）との縮合物と、ビス（2-アリルオキシシクロヘキシル）フマレートモノマー40%（GC測定）を含む組成物であることを確認した。



【0233】

I R

$$\nu(\text{CO})=1723\text{cm}^{-1}, \nu(\text{allyl C}=\text{C})=1645\text{cm}^{-1}$$

【0234】

(実施例10)

攪拌装置を備えた3 L ガラスフラスコに、実施例7で得られたフマル酸モノ(2-アリルオキシシクロヘキシル) 60.8 g、THF 200 mLを仕込み、反応系内を窒素置換した後炭酸カリウム22 gを加えた。発熱が終わった後1時間攪拌し、反応液を氷水で冷却した。反応液の温度が10℃以下になったところで、p-トルエンスルホニルクロリド7.6 gを加え、30分攪拌した。その後ペンタエリスリトール5.4 gを加え攪拌した。反応液を室温に戻し12時間攪拌した。次に反応液を濃縮しその濃縮液を分液漏斗に移し、酢酸エチル500 mLを加え、10%の炭酸ナトリウム水溶液、水による分液洗浄を行った。その後、減圧濃縮して生成物を30 g得た。この生成物の<sup>1</sup>H-NMR、FT-IR及びGPCを測定し、一般式(23)で表されるペンタエリスリトールとフマル酸モノ(2-アリルオキシシクロヘキシル)との縮合物であることを確認した。

【0235】

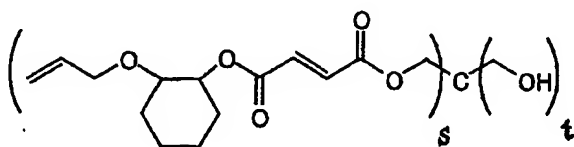
I R

$$\nu(\text{CO})=1723\text{cm}^{-1}, \nu(\text{allyl C}=\text{C})=1645\text{cm}^{-1}$$

【0236】

一般式(23)

【化58】



$$s+t=4$$

【0237】

また、得られた生成物のGPCによる分析結果のチャートの面積百分率を、一

般式 (23) の  $s$  の値として表 4 に示す。

【0238】

【表 4】

$s$ の 値	4	3	$2 \geq$
組成比 (GPC 面積率, %)	82.2	2.0	15.8

【0239】

(実施例 11)

滴下漏斗を備えた 3 L ガラスフラスコに、アリルアルコール 1400 g、アルミナ (Alumina N Super I ICN 社製) 351.6 g、又滴下漏斗にスチレンオキシド 500 g を仕込み、窒素雰囲気下 50℃ に加熱し滴下した。滴下終了後 10 時間加熱攪拌した。冷却した後 0.1  $\mu$ m のメンブランフィルターによりアルミナを除去し、反応液からエバポレーターにて過剰のアリルアルコールを減圧除去した。得られた濃縮液を減圧蒸留したところ 2-アリルオキシ-1-フェニルエタノールと 2-アリルオキシ-2-フェニルエタノールの混合物として 592 g (収率 80%) 得られた。

I R

$\nu(\text{OH}) = 3443\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Ph, CH}) = 3050\text{cm}^{-1} \sim 3030\text{cm}^{-1}$ ,

$\nu(\text{allyl C=C}) = 1647\text{cm}^{-1}$

b.p. = 136℃ (13Torr)

【0240】

(実施例 12)

誘導攪拌装置、ジムロート冷却管、窒素導入管を備えた 2 L 丸底フラスコに実施例 11 で得られた 2-アリルオキシ-フェニルエタノール 322.9 g、無水マレイン酸 354.9 g、ヒドロキノンモノメチルエーテル 1.36 g、トルエン 677.5 g を仕込み、窒素雰囲気下オイルバス温度 130℃ で 5 時間加熱攪拌した。冷却後濃塩酸 80 g を仕込み窒素雰囲気下オイルバス温度 130℃ で 10 時間加熱攪拌した。冷却後、析出したフマル酸を濾別し、濾液を水で分液後無

水硫酸ナトリウムで乾燥後、エバポレーターにてトルエンを減圧除去した。得られた反応液をヘキサンの中に投入し析出した白色固体を濾別後、減圧乾燥したところ、白色固体としてフマル酸 モノ（2-アリルオキシフェニルエチル）を 375.8 g（収率 75.1%）得られた。ここではこれ以上精製せず次工程に用いた。

I R

$\nu(\text{COOH}) = 3400\text{cm}^{-1} \sim 2560\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=O}) = 1723\text{cm}^{-1}$ ,

$\nu(\text{allyl C=C}) = 1645\text{cm}^{-1}$

m.p. 71.2~71.4°C

【 0 2 4 1 】

（実施例 13）

攪拌装置、温度計、コンデンサー、水分定量受器を取り付けた 500 mL ガラスフラスコに、実施例 12 で得られたフマル酸 モノ（2-アリルオキシフェニルエチル）138.14 g、2-アリルオキシフェニルエタノール 89.125 g、ベンゼン 150 mL、p-トルエンスルホン酸 2.76 g、重合禁止剤であるヒドロキノンモノメチルエーテル 138 mg を仕込んだ。オイルパス中で加熱還流を行い、反応進行に伴い副生する水を留去しながら反応を続けた。留去した水の量が理論量に達したところで、反応を終え冷却した。この反応液を分液漏斗に移し、ベンゼンを 300 mL 加えて、1%水酸化ナトリウム水溶液、水による分液を行った。その後、硫酸ナトリウムで乾燥し減圧濃縮して粗生成物 200 g 得た。得られた粗生成物の熱ヘキサンより再結晶することにより、白色固体を得た。得られた白色固体の<sup>1</sup>H-NMR、FT-IR、およびGPCを測定し、ビス（2-アリルオキシフェニルエチル）フマレートであることを確認した。

I R

$\nu(\text{Ph, CH}) = 3050\text{cm}^{-1} \sim 3030\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=O}) = 1725\text{cm}^{-1}$

$\nu(\text{allyl C=C}) = 1647\text{cm}^{-1}$

m.p. = 68.3~68.5°C

【 0 2 4 2 】

## (実施例14)

1 Lガラスフラスコに、実施例12で得られたフマル酸モノ(2-アリルオキシフェニルエチル) 75.7 g、THF 355.6 gを仕込み、反応系内を窒素置換した後炭酸カリウム38 gを加えた。発熱が終わった後1時間攪拌し、反応液を氷水で冷却した。一方、p-トルエンスルホニルクロリド51.5 gをTHF 89 gに溶かしたTHF溶液を調整する。反応液の温度が10℃以下になったところで、調整したp-トルエンスルホニルクロリド/THF溶液を加え、30分攪拌した。その後ペンタエリスリトール7.5 g、炭酸カリウム82.2 gを加え攪拌した。発熱が終わったところで氷水をはずし、反応液を室温に戻しさらに5時間攪拌した。次に反応液を濃縮しその濃縮液を分液漏斗に移し、酢酸エチル1 kgを加え、10%の炭酸ナトリウム水溶液、水による分液洗浄を行った。その後、有機層減を圧濃縮して生成物を32.5 g得た。得られた粗生成物のカラム精製を行った。

シリカゲル(和光純薬工業(株)社製 WAKO-GEL C-200) 1 kgをヘキサンにてスラリーにし、直径10 cmのカラムクロマト管に詰めた。先に得られた粗生成物をカラムクロマト管上部に乗せ、酢酸エチル/ヘキサン=1/20から1/5にグラジエントをかけながら粗生成物を溶出させ、TLC(MERCK社製 Pre-coated TLC Plates SILICA GEL 60 F-254)でR<sub>f</sub>値が0.50(展開液 酢酸エチル/ヘキサン=1/2)を示すフラクションを集め、それをエバポレーターにて減圧濃縮したところ、淡黄色油状物として10.1 g得た。この生成物の<sup>1</sup>H-NMR、FT-IR及びGPCを測定し、ペンタエリスリトールとフマル酸モノ(2-アリルオキシフェニルエチル)との縮合物で、kが4であることを確認した。

IR

$$\nu(\text{Ph, CH}) = 3080\text{cm}^{-1} \sim 3030\text{cm}^{-1}, \nu(\text{C=O}) = 1725\text{cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{allyl C=C}) = 1647\text{cm}^{-1}$$

【0243】

## (実施例15～20)

実施例3で得られた混合物50 g、トルエン50 g、ヒドロキノンモノメチル

エーテル (MEHQ) 10 mg、5% Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15 g を加え、反応系内を窒素置換した後 140℃ で 3 時間加熱攪拌した。冷却後反応液より 5% Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を濾過により除去し、濾過液よりトルエンを減圧留去することにより、淡黄色粘稠液体を 48 g 得た。<sup>1</sup>H-NMR を測定し、アリル基及びプロペニル基のピークを比較することにより、98% がプロペニル基へ異性化していることを確認した。

## 【0244】

同様の操作を行うことにより、実施例 4、実施例 5、実施例 6、実施例 7、実施例 8 で得られた混合物についても異性化反応を行った。その結果を表 5 にまとめた。

## 【0245】

【表 5】

実施例	仕込み					反応成績
	反応に使用した原料 が記載された実施例	原料 (g)	トルエン (g)	触媒 (g)	MEHQ (mg)	異性化率 (%)
15	3	50	50	15	10	98
16	4	50	50	15	10	100
17	5	85	85	25	18	100
18	6	50	50	15	10	98
19	7	50	50	15	10	98
20	8	50	50	15	10	99

## 【0246】

## (実施例 21)

実施例 14 で得られた粗生成物 34 g、トルエン 90 g、ヒドロキノンモノメチルエーテル (MEHQ) 10 mg、カルボニルクロロヒドリドトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (II) 3.13 g を加え、反応系内を窒素置換した後 140℃ で 30 分間加熱攪拌した。冷却後反応液よりトルエンを減圧留去することにより、淡黄色粘稠液体を 33 g 得た。<sup>1</sup>H-NMR を測定し、アリル

基及びプロペニル基のピークを比較することにより、98%がプロペニル基へ異性化していることを確認した。

【0247】

(実施例 22～35)

上記実施例で得られた本発明のフマル酸エステルをガラス基盤上に塗布してUV硬化または熱硬化を行い、硬化膜の表面硬度を調べた。尚、表面硬度はJIS K 5 4 0 0 の鉛筆引っかき試験に準じた。

【0248】

結果を表6に示す。

【0249】

【表 6】

	フマル酸エステル 誘導体	硬化法	硬化条件		鉛筆 硬度
			開始剤	温度-時間/UV照射量	
実施例 22	実施例 1 の化合物	熱	なし	150℃-1h	5H
実施例 23	実施例 3 の化合物	熱	なし	150℃-1h	6H
実施例 24	実施例 4 の化合物	熱	DCP <sup>1)</sup> 2%	150℃-0.5h	6H
実施例 25	実施例 5 の化合物	熱	DCP <sup>1)</sup> 2%	150℃-0.5h	7H
実施例 26	実施例 6 の化合物	UV	IRG184 <sup>2)</sup> 5%	900mj/cm <sup>2</sup>	6H
実施例 27	実施例 8 の化合物	熱	なし	150℃-1h	7H
実施例 28	実施例 9 の化合物	UV	IRG184 <sup>2)</sup> 5%	300mj/cm <sup>2</sup>	7H
実施例 29	実施例 10 の化合物	UV	IRG184 <sup>2)</sup> 5%	300mj/cm <sup>2</sup>	6H
実施例 30	実施例 14 の化合物	熱	なし	150℃-1h	6H
実施例 31	実施例 17 の化合物	UV	IRG184 <sup>2)</sup> 6%	300mj/cm <sup>2</sup>	7H
実施例 32	実施例 17 の化合物	熱	なし	150℃-1h	8H
実施例 33	実施例 18 の化合物	熱	なし	150℃-1h	7H
実施例 34	実施例 20 の化合物	UV	IRG184 <sup>2)</sup> 5%	300mj/cm <sup>2</sup>	7H
実施例 35	実施例 21 の化合物	熱	なし	150℃-1h	6H
比較例 1	比較例 1 の化合物	UV	IRG184 <sup>2)</sup> 5%	1200mj/cm <sup>2</sup>	HB
比較例 2	比較例 2 の化合物	熱	DCP <sup>1)</sup> 2%	150℃-1h	2H

1) DCP: ジクロミルハニチン 2) IRG184: イルガキュア-184 (1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル) チハス社

シャリティ・ケミカルズ社製

【0250】

(比較例 1)

蒸留装置のついた 1 L フラスコに、ジメチルフマレート 144 g、エチレングリコールモノアリルエーテル 245 g、ジブチル錫オキシド 0.2 g を仕込んで、窒素下、140℃ に加熱を行い、副生するメタノールを留去した。メタノールが理論量の 70% に達したところで、反応系内を徐々に減圧して、メタノールの留去を速めて、最終的には約 400 Pa まで減圧して、理論量のメタノールと残存したエチレングリコールモノアリルエーテルを完全に留去した。反応液を室温まで冷却後、283 g の生成物を取り出した。得られた生成物の <sup>1</sup>H-NMR、

FT-IRを測定して、ビス(2-アリルオキシエチル)フマレートであることを確認した。

【0251】

これをガラス基盤上に塗布してUV硬化を行い、硬化膜の表面硬度を調べた。  
尚、表面硬度はJISK5400の鉛筆引っかき試験に準じた。

結果を表6に示す。

【0252】

(比較例2)

蒸留装置のついた1Lフラスコに、ジメチルフマレート144g、ヒドロキシブチルビニルエーテル279g、酢酸亜鉛0.2g、重合禁止剤であるIRGANOX1010を0.3gを仕込んで、窒素下、140℃に加熱を行い、副生するメタノールを留去した。メタノールが理論量の70%に達したところで、反応系内を徐々に減圧して、メタノールの留去を速めて、最終的には約400Paまで減圧して、理論量のメタノールと残存したヒドロキシブチルビニルエーテルを完全に留去した。反応液を室温まで冷却後、297gのビス(4-ビニルオキシブチル)マレートを得た。

【0253】

これをガラス基盤上に塗布して熱硬化を行い、硬化膜の表面硬度を調べた。尚、表面硬度はJISK5400の鉛筆引っかき試験に準じた。

結果を表6に示す。

【0254】

(実施例36～42) (比較例3、4)

本発明のフマル酸エステルの組成物をPETフィルムまたはガラス基盤上に塗布してUV硬化または熱硬化を行い、硬化膜の表面硬度を調べた。また、硬化表面のベタツキがないタックフリーのものをタック性○、ベタツキがあるものを×とした。

【0255】

硬化は、以下の条件で行った。

i) 熱硬化



温度150℃-1時間

ii) UV硬化

開始剤：イルガキュア-184 5%

照射量：300mj/cm<sup>2</sup>

結果を表7に示す。

【0256】

【表7】

		実施例16	実施例31	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	比較例3	比較例4
配合重量比 %	実施例1化合物	70	50							
	実施例10化合物									
	実施例17化合物			50	80	50		60		
	実施例18化合物						80			
	PE-TA <sup>3)</sup>			50					100	
	80MFA <sup>4)</sup>				20					100
	8524 <sup>5)</sup>						20	20		
	BPF <sup>6)</sup>	30	50			50		20		
硬化法		①	①	①	①	②	②	②	①	②
膜性	タック性	○	○	○	○	○	○	○	×	○
	鉛筆硬度	5H	6H	7H	6H	2H	2H	2H	—	F
基材		ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	PET	PET	PET	ガラス	PET

3) PE-TA：ペンタエリスリトールトリアクリレート

4) イソヘキシル80MFA：共栄社化学(株)製イソヘキシルアクリレート商品名

5) 不飽和ヘキシル8524：日本エポキシ(株)製商品名

6) BPF：ビス[2-(1-フェノキシ)エチル]フマレート

【0257】

(実施例43)

実施例13記載のビス(2-アリルオキシフェニルエチル)フマレートを80℃で溶融させた後、開始剤として1,1-ビス(4-ヘキシルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキシルをビス(2-アリルオキシフェニルエチル)フマレートに対して2質量%配合し、110℃(1時間)次いで130℃(

1 時間) 注型硬化させた。得られた硬化物の屈折率を測定したところ、 $n^D = 1.5573$ であった。

【0258】

(実施例 4 4)

実施例 1 4 記載のペンタエリスリトールとフマル酸 モノ (2-アリルオキシフェニルエチル) との縮合物に対し、開始剤として *t*-ヘキシルパーオキシ 2-エチルヘキサノエートを 1 質量% 配合し、80℃ (1 時間) 次いで 120℃ (1 時間) 注型硬化させた。得られた硬化物の屈折率を測定したところ、 $n^D = 1.5520$ であった。

【0259】

(比較例 5)

比較例 1 のビス (2-アリルオキシエチル) フマレートに対し、開始剤として 1. 1-ビス (*t*-ヘキシルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルを 2 質量% 配合し注型硬化させた。得られた硬化物の屈折率を測定したところ、 $n^D = 1.5132$ であった。

【0260】

**【発明の効果】**

以上のように、本発明のフマル酸エステルは、従来のものに比べフマレート基と共重合性の高い末端のアルケニルオキシ基を有していることから、架橋度が上がり、従って表面硬度に優れた硬化物を提供することができる。また他の重合性化合物との組成物についても、同様に硬化性改善、表面硬度の向上を目的として使用することができる。さらに芳香族基を含んだフマル酸エステルは、屈折率が 1.55 以上と高く、高屈折率が要求される用途への応用が期待できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硬化性と表面硬度に優れた重合性組成物及び硬化物の提供。

【解決手段】 末端にアルケニルオキシ基（例えばプロペニルエーテル基）を有し、繰り返し単位としてフマル酸と多価アルコール構造を含む新規なフマル酸エステル。

【選択図】 なし

特2000-394580

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-394580
受付番号	50001678742
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 1月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年12月26日

次頁無

特2000-394580

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名 昭和電工株式会社